

SÉRIE A, N° 3404
N° D'ORDRE :
4276

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE BERÇOT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE COMPOSÉS MÉSO-DIHYDROANTHRACÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. QUELET	<i>Président.</i>
NORMANT.....	} <i>Examineurs.</i>
PANNETIER.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1961

1958

SÉRIE A, n° 3404
N° D'ORDRE :
4276

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE BERÇOT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE COMPOSÉS MÉSO-DIHYDROANTHRACÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. QUELET	<i>Président.</i>
NORMANT.....	} <i>Examineurs.</i>
PANNETIER.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	GALLIEN	T	Embryologie.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	EICHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	DE CUGNAC	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	M ^{lle} GAUCHOIS ..	T	Chimie physique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	THIELIER	T	Physique du Globe
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	GRIVET	T	Radioélectricité.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	PONCIN	T	Mécanique générale.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
BARABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	QUELET	T	Chimie organique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités.	CACNIARD	T	Géophysique appliquée.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PLANTFOL	T	Botanique.	COUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG	T	Pétrographie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys. céleste.
WYART	T	Minéralogie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
TEISSIER	T	Zoologie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiologie générale.	HOCART	T	Minéralogie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	J.-P. MATHIEU ..	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	CHUQUET	T	Calcul diff. et intégral.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	GUINIER	T	Physique des solides (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	JOST	T	Physiologie comparée.
CRÉTIEN	T	Chimie minérale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH	T	Zoologie.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
KASTLER	T	Physique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
EPHRUSSI	T	Génétique.	MALAVARD	T	Aviation
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT	T	Chimie organique.
GAUTHIERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	RUVAL	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUCUÉ	T	Statistiques math.
ARNULF	T	Optique appliquée.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
SOLKILLET	T	Physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
DANJON	T	Astronomie.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	CHADEFAUD	T	Botanique.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
			LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
			EHRSMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
			GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.



PROFESSEURS (suite).

GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)	OLMER	T	Énergétique générale.
PISOT	T	Calcul des probabilités.	ROUAULT	T	Physique générale.
E. ROCH	T	Géologie.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
SCHATZMANN		Astrophysique.	BARCHEWITZ		Chimie physique.
TEHMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BROSSEL		Physique atomique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BUSER	T	Biologie végétale (P.C.B.)
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CASTAING		Physique générale.
ROUTHIER		Géologie appliquée.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	MOYSE		Physiologie végétale.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
SOUCHAY		Chimie générale.	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	POSSOMPES		Biol. animale (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	PULLMAN		Chimie théorique.
M. LÉVY		Physique théorique.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
LENORMANT		Physiologie.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	VILLE		Econométrie.
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.)	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	DODÉ		Chimie.
BRUN		Méc. expér. des fluides.	FREYMAN		Physique (S.P.C.N.).
LEDERER	T	Chimie biologique.	GUINOCHE		Biol. végétale (Orsay).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	M ^{lle} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	CREVALLEY	T	Géom. alg. et théorie des groupes.
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).			
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			

Secrétaire Général C. MONIER.

A MA FEMME

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique II de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris sous la direction de M. le Professeur R. Quelet. Je suis heureux de lui exprimer ici ma plus vive reconnaissance pour les encouragements et les conseils dont il n'a cessé de me faire bénéficier.

Je remercie M. le Professeur R. Delaby, Membre de l'Académie de Médecine, pour l'accueil bienveillant qu'il m'a toujours réservé et l'intérêt qu'il a porté à ces travaux dont il a bien voulu accepter le parrainage auprès du C. N. R. S.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur H. Normant et à M. le Professeur G. Pannetier qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je tiens à remercier M. R. Durand, assistant à la Faculté des Sciences, pour les conseils qu'il n'a cessé de me donner.

J'exprime ma gratitude à Mme Grumez, du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, pour l'aide bienveillante qu'elle m'a apportée en ce qui concerne l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet.

Je remercie également M. le Professeur Barchewitz et M. Henry qui ont bien voulu accepter de faire des spectres dans l'infra-rouge.

A tous mes camarades de laboratoire, j'adresse mes sympathiques remerciements pour l'aide amicale qu'ils n'ont cessé de m'apporter. Je tiens à exprimer ma vive gratitude à M. E. Dorme pour l'aide précieuse et constante qu'il m'a dispensée par ses analyses.

Je remercie également le C. N. R. S. pour l'aide matérielle dont je bénéficie depuis 1953 et sans laquelle je n'aurais pu me consacrer à la recherche.



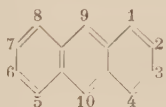
Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE COMPOSÉS MÉSODIHYDROANTHRACÉNIQUES ¹⁾

Par PIERRE BERÇOT

INTRODUCTION

Les réactions d'addition de l'anthracène en position 9 et 10 n'ont pas fait jusqu'à ce jour l'objet d'aussi nombreux travaux que les réactions de substitution en mésø qui ont été bien étudiées par de nombreux auteurs et, surtout, par Ch. Dufraisse et ses élèves. En ce qui concerne les réactions d'addition, signalons principalement les travaux de Barry-Barnett ¹⁾, qui a étudié les halogénures d'anthracène : Mikhaïlov et Blokhina ²⁾ ont étudié l'action des halogénures d'alcøyles sur les dérivés disodé et dilithié de l'anthracène. Mathieu ³⁾ a réalisé plusieurs synthèses à partir des diacides mésodihydroanthracéniques : Rigaudy ⁴⁾ a étudié les céto-acides et les dicétones mésodihydroanthracéniques. Signalons encore les travaux de Beckett et Mulley ⁵⁾.



Anthracène



Dihydro-9-10 anthracène

Lorsqu'on étudie les réactions d'addition, on se heurte à des complications. Il s'agit de la grande tendance à l'aromatization du noyau

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 6 juin 1958 devant la Commission d'examen.

(¹⁾ E. DE BARRY-BARNETT, J. W. COOK et M. A. MATTHEWS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1925, **44**, 217 ; E. DE BARRY-BARNETT et J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1921, **109**, 904 ; 1924, **125**, 1085.

(²⁾ B. M. MIKHAÏLOV et A. N. BLOKHINA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1950, 304.

(³⁾ J. MATHIEU, *Ann. Chim.*, 1945 [11], **20**, 215.

(⁴⁾ J. RIGAUDY, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1949.

(⁵⁾ A. H. BECKETT et B. A. MULLEY, *J. Chem. Soc.*, 1955, 4159 ; *Chem. and Ind.*, 1955, 146.

méso et de l'instabilité des composés d'addition de l'anthracène. Rio ⁽⁶⁾ a signalé ce phénomène de transposition transannulaire dans l'étude de dérivés dihydroxy-9-10 dihydro-9-10 anthracéniques. Cette instabilité des dérivés du dihydro-9-10 anthracène est également signalée par Barnett et Cook ⁽¹⁾.

De plus, il faut faire mention des différences de réactivité des isomères cis et trans. Beckett et Mulley en donnent une explication théorique en considérant que la molécule du dihydro-9-10 anthracène n'est pas plane mais pliée suivant l'axe des carbones 9 et 10, les deux moitiés planes faisant un angle de 145°. Les deux positions substituables, soit en 9, soit en 10, ne sont pas équivalentes.

Devant le peu de résultats obtenus dans la littérature à partir des dibromures d'anthracène, nous avons tenté quelques synthèses nouvelles et, notamment, l'action des organomagnésiens et des alcoolates alcalins, mais nous nous sommes heurtés à des difficultés et nous n'avons pas réussi à obtenir de résultats positifs.

A partir du *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène, déjà connu ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾ à ⁽¹²⁾, nous avons tenté quelques synthèses de dérivés anthracéniques et dihydroanthracéniques mais, là aussi, nous n'avons eu que des échecs.

Nous avons entrepris l'étude des dérivés métalliques de l'anthracène : dihydro-9-10 anthracènesodisodium-9-10 et dihydro-9-10 anthracènesdilithium-9-10, vis-à-vis des dérivés halogénés ou carbonylés, des esters et des nitriles. Nous avons pu préparer quelques diols nouveaux et nous avons obtenu le *bis*(formyl)-9-10 anthracène.

Ce travail est présenté en quatre parties :

- I. Essais de synthèses à partir du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène.
- II. Essais de synthèses à partir du *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène.
- III. Condensations sur les dérivés disodé et dilithié mésodihydroanthracéniques.
- IV. Synthèses à partir des diacides mésodihydroanthracènedicarboxyliques.

⁽⁶⁾ G. RIO, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1953.

⁽⁷⁾ D. R. P., n° 533 850.

⁽⁸⁾ I. Ya. POSTOVSKI et N. P. BEDNYAGINA, *J. Gen. Chem. (U.R.S.S.)*, 1937, **7**, 2919.

⁽⁹⁾ G. M. BADGER et J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1939, 802.

⁽¹⁰⁾ M. W. MILLER, R. W. AMIDON et P. O. TAWNEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2845.

⁽¹¹⁾ E. JU. GUDRINECE et G. Ja. VANAG, *J. Gen. Chem. (U.R.S.S.)*, 1956, **26**, 3123.

⁽¹²⁾ B. F., n° 695 095.

CHAPITRE PREMIER

Étude du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène.

Il nous a paru intéressant de commencer ce travail par l'étude du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène. Ce composé a été préparé la première fois par Perkin ⁽¹³⁾, qui ne donne ni le point de fusion ni le rendement. Il signale seulement l'instabilité de ce composé qui, par dégagement d'acide bromhydrique, conduit au bromo-9 anthracène. Par la suite, il semble y avoir des confusions dans la littérature entre le dibromure d'anthracène et le dibromo-9-10 anthracène. L'ouvrage de Beilstein, 4^e édition, 5, 641 signale un composé d'addition entre le dibromure d'anthracène et le trinitro-benzène se présentant sous forme d'aiguilles rouges fondant à 179° C. en se référant à l'article de Sudborough ⁽¹⁴⁾, alors qu'il s'agit de la combinaison dibromo-9-10 anthracène-trinitro-benzène. Plus récemment, Sampey, McKuen et Cox ⁽¹⁵⁾ préparent un composé dibromé de l'anthracène (F : 219°-220°) qu'ils considèrent comme étant le dibromure mais qui est, en réalité, le dibromo-9-10 anthracène.

Seuls Mikhaïlov et Promyslov ⁽¹⁶⁾ et, surtout, Barnett ⁽¹⁾ donnent des précisions sur la préparation et quelques propriétés du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène.

Barnett et ses collaborateurs signalent les difficultés rencontrées lors de l'étude des composés d'addition de l'anthracène qui, souvent, sont instables et conduisent par décomposition aux dérivés de substitution. Cette décomposition est plus ou moins rapide, de telle sorte que dans certains cas on peut isoler les produits d'addition et que dans d'autres cas il est impossible de le faire. Cette instabilité est due à la tendance que possède le noyau central de l'anthracène à s'aromatiser. Ce phénomène a fait l'objet d'études de la part de plusieurs auteurs ⁽¹⁾ ⁽¹⁷⁾ et ⁽¹⁸⁾.

⁽¹³⁾ W. H. PERKIN, *Chemical News*, 1876, **34**, 145 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1877 [2], **27**, 464.

⁽¹⁴⁾ J. J. SUDBOROUGH, *J. Chem. Soc.*, 1921, **109**, 1344.

⁽¹⁵⁾ J. R. SAMPEY, A. K. MCKUEN et J. M. COX, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1854.

⁽¹⁶⁾ B. M. MIKHAÏLOV et M. Sh. PROMYSLOV, *J. Gen. Chem. (U.R.S.S.)*, 1950, **20**, 338.

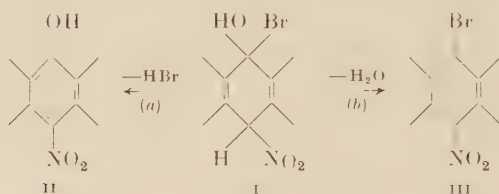
⁽¹⁷⁾ E. DE BARRY-BARNETT, J. W. COOK et M. A. MATTHEWS, *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 1994 ; E. DE BARRY-BARNETT et J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 2631 ; E. DE BARRY-BARNETT et M. A. MATTHEWS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1924, **43**, 530.

⁽¹⁸⁾ C. K. INGOLD, E. A. SEELEY et J. H. THORPE, *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 853 ; C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 1133.

La stabilité des composés d'addition en méso est augmentée par la présence de substituants sur les noyaux latéraux.

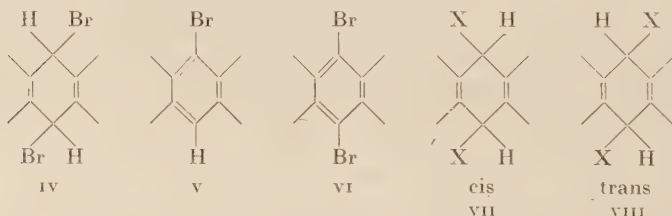
La décomposition, ce qui complique les recherches, peut avoir lieu de plusieurs façons. Ces différents processus sont indépendants ou liés à la configuration géométrique et à la nature des réactifs mis en présence.

Par exemple, lorsqu'on étudie le comportement du bromo-9 anthracène par rapport à l'acide nitrique, le retour à la structure anthracénique dans le composé intermédiaire d'addition (I) peut se faire suivant deux possibilités : soit (a), soit (b) :



On isole les deux produits (II) et (III) et, de plus, on obtient principalement le dibromo-9-10 anthracène par l'action du bromo-9 anthracène de départ sur le brome libéré de l'acide bromhydrique par la nitroanthrone et l'acide nitrique.

Lors de la décomposition du dibromure d'anthracène (IV) par chauffage, on obtient principalement le bromo-9 anthracène (V) avec des traces de dibromo-9-10 anthracène (VI) et d'anthracène. Ajoutons que pour des composés d'addition en méso il y a possibilité d'isomérisie cis-trans ; on écrit les deux isomères sous les formes (VII) et (VIII).



Comme dans la décomposition thermique du dibromure d'anthracène il y a principalement perte d'acide bromhydrique avec formation de bromo-9 anthracène, on peut conclure à la forme trans, mais la faible production simultanée d'anthracène et de dibromo-9-10 anthracène indique soit la présence de la forme cis, soit qu'une tendance à changer de forme ait lieu. L'instabilité et l'insolubilité du dibromure empêchent d'avoir une preuve définitive par la séparation d'un deuxième isomère. Dans les réactions et suivant les réactifs mis en jeu, il apparaît que le dibromure est un composé dans lequel un changement réversible de

configuration géométrique se produit aisément, type de changement qui peut être décrit comme une tautomérisation géométrique.

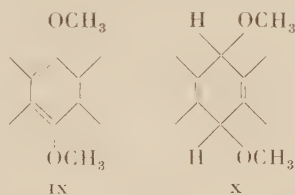
Jusqu'à présent, seule a été bien étudiée l'action des amines primaires, secondaires et tertiaires ⁽¹⁾.

Nous avons tenté de faire réagir les organo-magnésiens et les alcoolates de sodium.

Le dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène (IV) a été préparé d'après la méthode de Barnett et Cook avec des rendements variant de 88 à 93 p. 100. Sa décomposition thermique au sein du tétrachlorure de carbone nous a donné uniquement du bromo-9 anthracène sans trace d'anthracène et de dibromo-9-10 anthracène.

Nous avons essayé de préparer les magnésiens du dibromure d'anthracène par double décomposition avec les magnésiens classiques tels l'iodure de méthyl-magnésium et le bromure de phényl-magnésium. Malgré les différentes conditions de réaction, il ne nous a pas été possible d'obtenir des résultats positifs. Il y a action très vive entre le dibromure d'anthracène et le magnésien; mais, dans tous les cas, nous n'obtenons que de l'anthracène et des résines incristallisables. Essayant d'obtenir le magnésien du bromo-9 anthracène dans les mêmes conditions, nous n'avons abouti qu'à un échec. Bachman et Kloetzel ⁽¹⁹⁾ ont réussi à obtenir un magnésien du bromo-9 anthracène mais dans des conditions très différentes de celles réalisées dans nos réactions.

Nous avons essayé de faire réagir le méthylate de sodium en vue d'obtenir les dérivés méthoxylés en méso de l'anthracène (IX) et du dihydroanthracène (X), produits peu étudiés jusqu'à maintenant et préparés à partir de l'anthrone et de l'antraquinone ⁽²⁰⁾ à ⁽²³⁾.



Devant ces échecs répétés, il nous a semblé intéressant de faire une étude cinétique de la décomposition du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène en vue d'en tirer quelque enseignement. Mais nous n'avons rien pu conclure quant à l'explication des réactions ci-dessus.

⁽¹⁹⁾ W. E. BACHMAN et M. C. KLOETZEL, *J. Org. Chem.*, 1938, **3**, 55.

⁽²⁰⁾ K. H. MEYER, *Ann. der Chem.*, 1911, **379**, 70; K. H. MEYER et H. SCHLOSSER, *Ann. der Chem.*, 1920, **420**, 128.

⁽²¹⁾ F. KROLLPFEIFFER, *Ann. der Chem.*, 1923, **430**, 225.

⁽²²⁾ E. DE BARRY-BARNETT, J. W. COOK et M. A. MATTHEWS, *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 2002.

⁽²³⁾ Ch. DUFRASSE et R. PRIOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 [5], **6**, 1649.

Partie expérimentale.

Préparation du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène
 $C_{14}H_{10}Br_2$ (vi). — 18 g d'anthracène sont mis en suspension dans 200 cm³ de sulfure de carbone contenu dans un ballon de Grignard de 500 cm³. Le tout est plongé dans un bain de glace et sel. La température au sein du ballon se stabilise à — 8° C. Le brome (5 cm³), dissous dans 100 cm³ de sulfure de carbone, est ajouté goutte à goutte de telle manière que la température ne dépasse pas — 5°. On maintient une forte agitation pendant l'opération. Après l'addition de brome, on agite encore une demi-heure et on filtre l'insoluble blanc qui est ensuite lavé avec du sulfure de carbone et de l'éther froid. On sèche sous vide et à froid. F (décomposition) (*) = 95°. Poids : 31 g, soit un rendement de 90 p. 100.

Par évaporation du solvant, on récupère 2 g de bromo-9 anthracène ; F = 99°-100°.

Anal. ($C_{14}H_{10}Br_2$) : Calc. p. 100 : Br, 47,28. — Tr. : Br, 47,4.

Comme le dibromure est instable dès la température ordinaire, il est conseillé de le préparer extemporanément pour le faire entrer en réaction.

Décomposition du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène. — 6,8 g (0,02 mole) de dibromure sont mis en suspension dans 150 cm³ de tétrachlorure de carbone. On porte à l'ébullition pendant une heure en agitant modérément. L'acide bromhydrique qui se dégage est entraîné par un courant d'azote dans un excès de potasse aqueuse 0,2 N.

Après refroidissement et distillation du solvant on obtient 5,1 g de bromo-9 anthracène (iv) ; F = 98°-99° ; rendement = 100 p. 100.

Après dosage de l'excès de potasse, la quantité d'acide bromhydrique dégagé est égale à la théorie.

Action de l'iodure de méthyl-magnésium. — 3,4 g (0,01 mole) de dibromure sont ajoutés en poudre à une solution d'iodure de méthyl-magnésium dans l'éther (préparée à partir de 3,4 g d'iodure de méthyle et 0,6 g de magnésium dans 40 cm³ d'éther anhydre).

Il y a réaction immédiate ; il apparaît une coloration brune qui disparaît très vite. La réaction a lieu à la température ordinaire (15° C). Après l'addition du dibromure, on continue l'agitation pendant une heure.

(*) Tous les points de fusion sont pris au bloc Maquenne et par projection.

Le milieu réactionnel est ensuite versé sur 100 cm³ d'eau glacée légèrement acétique.

Il y a un insoluble constitué par 1 g d'anthracène (soit 56 p. 100) identifié par l'épreuve du point de fusion mélangé. La phase aqueuse contient des produits minéraux.

La phase éthérée, par évaporation, laisse déposer des résines incristallisables.

Une manipulation effectuée à 0° C nous donne les mêmes résultats, avec récupération de 36 p. 100 d'anthracène.

Ayant fait une réaction à 30°, nous avons récupéré 60 p. 100 d'anthracène. Un essai pour analyser les gaz recueillis en cours d'opération ne nous a donné aucun renseignement utile.

Nous avons observé que, lorsque la température à laquelle nous faisons la réaction augmentait, le rendement en anthracène récupéré passait de 36 p. 100 à 0° C, 56 p. 100 à 15°, à 60 p. 100 à 30°. Comme la vitesse de décomposition du dibromure augmente aussi avec la température, nous avons essayé de faire le magnésien du bromo-9 anthracène dans les mêmes conditions, mais le mono-bromo anthracène reste inchangé dans les proportions de 87 p. 100, avec obtention de faibles traces d'anthracène et quelques résines.

Nous pouvons en conclure que, lors de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène, il n'y a pas décomposition préalable en bromo-9 anthracène.

L'obtention d'anthracène pourrait s'expliquer soit par la capture des 2 atomes de brome par IMgCH_3 , soit par décomposition du dibromure avec départ de Br_2 s'expliquant par un passage de la forme trans à la forme cis sous l'influence du milieu réactionnel. Mais dans ce dernier cas, il pourrait y avoir aussi bien départ de H_2 avec formation de dibromo-9-10 anthracène, composé que nous n'avons jamais pu mettre en évidence.

Action du bromure de phényl-magnésium. — A une solution de bromure de phényl-magnésium dans l'éther obtenue à partir de 1,2 g de magnésium et 8 g de bromo-benzène dans 150 cm³ d'éther, on ajoute 6,8 g (0,02 mole) de dibromure d'anthracène sous forme de poudre. La température est maintenue entre 0° et 2° C. Il y a réaction immédiate. Après l'addition, on continue l'agitation pendant une heure en laissant remonter la température jusqu'à 17° C.

Le milieu réactionnel est ensuite décomposé par 150 cm³ d'eau glacée légèrement acétique.

Il y a un insoluble qui après purification dans le toluène donne 1,8 g d'anthracène, soit 50 p. 100.

La phase aqueuse donne des produits minéraux.

La phase éthérée donne des résines dont on extrait par traitement au toluène des traces de bromo-9 anthracène et d'anthracène.

Une opération effectuée sous vide partiel (environ 50 mm de mercure) à 22° C ne nous donne également aucun résultat intéressant. Nous obtenons 35 p. 100 d'anthracène.

Action du méthylate de sodium. — A une suspension de 0,05 mole de dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène dans 100 cm³ de méthanol, on ajoute une solution de 0,1 mole de méthylate de sodium dans 30 cm³ de méthanol anhydre. La température est maintenue entre 0° et 5° C. Il y a réaction immédiate. Après la réaction, on ne retrouve aucune trace de dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène. On récupère de faibles quantités d'anthracène (environ 5 p. 100). Les produits obtenus, malgré de multiples recristallisations dans des solvants différents et des chromatographies sur alumine, ont des points de fusion très peu nets. Ils présentent des traces de brome (de 2 à 7 p. 100). En dosant les groupements méthoxyles par la méthode de Zeisel, on obtient des résultats variant de 8 à 12 p. 100 pour des composés dont les points de fusion s'étalent de 60° à 80° (le méthoxy-9 anthracène, F = 95°, exige 14,90 p. 100 de —OCH₃). Dans les mêmes conditions, l'action du méthylate de sodium sur le bromo-9 anthracène laisse celui-ci inchangé.

Action de la pyrocatéchine disodée. — La pyrocatéchine disodée est préparée d'après la méthode décrite par de Forcrand ⁽²⁴⁾ à partir de 15,5 g de pyrocatéchine et 5,7 g de sodium dans 100 cm³ d'éthanol absolu sous courant d'hydrogène sec. Puis, après addition de toluène anhydre, on distille l'alcool. On ajoute alors 0,1 mole de dibromure en poudre par petites quantités, la température du milieu réactionnel étant maintenue à 10° C. Après l'addition qui a duré une demi-heure, on continue l'agitation pendant 90 minutes, puis on laisse reposer 15 heures. Il y a une phase solide et une phase liquide toluénique.

Le solide repris par l'eau se dissout en grande partie et par évaporation de l'eau, après filtration, on n'obtient qu'un résidu noir. La partie non dissoute dans l'eau ne donne que des résines quand on essaie de recristalliser dans les solvants organiques.

La phase toluénique, lavée à l'eau et séchée sur carbonate de potassium, ne conduit qu'à des produits incristallisables noirs dont on arrive à isoler quelques traces de bromo-9 anthracène, qui provient certainement de la décomposition du dibromure entre sa préparation et le moment de la réaction. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'un composé entre l'anthracène et la pyrocatéchine. Nous pouvons peut-être attribuer cette impossibilité au fait que dans cette

⁽²⁴⁾ R. DE FORCRAND, *Ann. Chim.*, 1893 [6], 30, 66.

réaction le dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène conserve sa configuration trans, alors que le composé obtenu par condensation d'une molécule de pyrocatéchine posséderait nécessairement une configuration cis.

Étude cinétique de la décomposition du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène. — Le dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène se décompose dès la température ordinaire en donnant naissance au bromo-9 anthracène avec dégagement d'acide bromhydrique :



Cette propriété liée à la quasi-insolubilité du dibromure dans la plupart des solvants organiques usuels nous a causé de grandes difficultés quant à l'étude des réactions que nous avons tenté de faire à partir de ce composé anthracénique.

Il nous a paru intéressant de faire une étude cinétique systématique de la décomposition en fonction de la température.

Dans notre cas, la vitesse de la réaction est donnée par la formule :

$$\frac{dx}{dt} = k_n (a - x)^n$$

$\frac{dx}{dt}$ = vitesse de la réaction.

a = concentration initiale en nombre de moles de dibromure par litre de solvant.

x = nombre de moles de dibromure disparues au temps t .

n = ordre de la réaction.

k_n = constante de vitesse.

Nous obtenons k_n par le calcul suivant :

$$\frac{dx}{dt} = k_n(a - x)^n; \quad k_n = \frac{dx/dt}{(a - x)^n} \quad \text{d'où :} \quad \log k_n = \frac{dx}{dt} - n \log (a - x).$$

Nous avons tracé la courbe $x = f(t)$ donnant le nombre de moles de composé ayant disparu en fonction du temps, d'où graphiquement nous avons calculé $\frac{dx}{dt}$ représentant la pente de la courbe à un instant déterminé.

Ayant fait varier n de 1 ; 1,1 ; 1,2 ... à 2 nous avons conservé la valeur qui nous donnait un k_n constant.

La concentration initiale a ne peut pas être connue directement, car, dès sa préparation et au voisinage de 0° C, le dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène se décompose spontanément. Nous prenons comme temps-origine l'instant où la solution de dibromure d'anthracène atteint la température à laquelle nous faisons les mesures, une purge ayant été faite pour éliminer l'acide bromhydrique dégagé au cours des

préparatifs. Lorsque la manipulation est terminée nous chauffons à 100° C la solution pour compléter la décomposition et, après avoir évalué la quantité d'acide totale produite à partir du temps origine, nous en déduisons la concentration initiale, sachant que :



Le gaz bromhydrique qui se dégage est entraîné à l'aide d'un courant d'azote sec d'un débit constant de 6 litres par heure.

Auparavant, nous avons vérifié que l'acide bromhydrique ne réagit pas avec le solvant et ne s'y dissout pas et que, de plus, le débit d'azote est tel que tout le gaz dégagé est entraîné au fur et à mesure qu'il se produit. Ce gaz est recueilli dans une solution de soude dont l'excès est titré à l'aide d'acide chlorhydrique. Les solvants employés sont le chlorobenzène et le nitrobenzène. Les concentrations initiales sont de l'ordre de 0,05 mole par litre. Nous avons étudié la réaction à 30°, 40° et 45°.

Résultats. — Il semble que l'on ne puisse pas établir de conclusions très précises.

A 30° C l'ordre de la réaction semble être voisin de 1,1 avec une constante de vitesse voisine de 0,022 (tableau I).

A 40° C l'ordre de la réaction est voisin de 1,2 avec une constante de vitesse voisine de 0,04 (tableau II).

A 45° C l'ordre de la réaction est voisin de 1,7 avec une constante de vitesse légèrement supérieure à 0,13 (tableau III).

Aux températures plus élevées, la décomposition est trop rapide pour que l'on puisse faire une étude cinétique.

TABLEAU I (température = 30° C).

Temps minutes	HBr total 10 ⁻² g	x	$(a - x)$	$\log (a - x)$	$\log \frac{dx}{dt}$	$K_{1,1}$
10	9,31	0,0053	0,0437	2,640	4,832	0,021
30	25,51	0,0157	0,0333	2,522	4,754	0,024
50	38,4	0,0238	0,0252	2,401	4,53	0,019
70	48,4	0,0299	0,0191	2,281	4,453	0,022
90	56,59	0,0351	0,0139	2,149	4,37	0,025
110	62,8	0,0389	0,0101	2,004	4,133	0,021
130	66,8	0,0412	0,0078	3,892	4,021	0,022
150	69,52	0,0429	0,0061	3,785	5,941	0,023
170	72	0,0443	0,0047	3,672	5,831	0,024
210	75,75	0,0462	0,0028	3,44	5,569	0,024

TABLEAU II (température = 40° C).

Temps minutes	HBr % total 10 ⁻² g	x	$(a - x)$	$\log (a - x)$	$\log \frac{dx}{dt}$	$K_{1,2}$
10	14,28	0,011	0,035	2,546	4,872	0,041
30	30	0,0225	0,0235	2,372	4,650	0,040
50	40	0,0296	0,0164	2,215	4,440	0,038
70	45,5	0,0338	0,0122	2,086	4,287	0,039
110	52,8	0,0396	0,0064	3,806	5,951	0,037
130	55,2	0,0411	0,0049	3,694	5,872	0,041
150	57,6	0,422	0,0038	3,58	5,712	0,042

TABLEAU III (température = 45° C).

Temps minutes	HBr % total 10 ⁻² g	x	$(a - x)$	$\log (a - x)$	$\log \frac{dx}{dt}$	$K_{1,7}$
30	16,2	0,0118	0,0198	2,298	4,276	0,144
50	20,3	0,0145	0,0171	2,233	4,116	0,132
70	23,4	0,0172	0,0144	2,16	4,008	0,137
90	25,8	0,0187	0,0129	2,111	5,941	0,142
110	27,7	0,0201	0,0115	2,061	5,816	0,130

CHAPITRE II

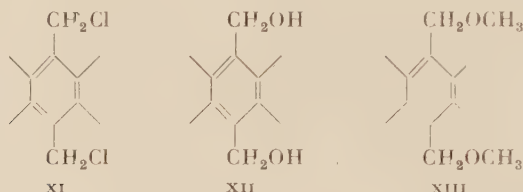
Essais de synthèses

à partir du *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène.

Dans cette partie nous nous étions proposés de préparer différents dérivés anthracéniques et, par plusieurs méthodes d'hydrogénation, les dérivés correspondants de la série du dihydro-9-10 anthracène.

Le *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène (XI) a déjà été préparé par plusieurs auteurs ⁽⁶⁾ à ⁽¹²⁾. Nous avons précisé quelques points de détail

pratiques et nous insistons, avec d'autres, sur les inconvénients de sa manipulation car il est très irritant pour la peau et provoque de petits œdèmes.



Par l'intermédiaire du dérivé acétylé, le *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène conduit au *bis*(hydroxyméthyl)-9-10 anthracène (XII) lui aussi déjà connu ⁽⁶⁾. Nous avons essayé différentes méthodes d'hydrogénation sur ce diol. L'hydrogène naissant par action du sodium sur un alcool, laisse le produit inchangé. L'hydrogénation catalytique, en présence de nickel de Raney, nous a conduit à deux produits fortement hydrogénés, mais qu'il nous a été impossible d'identifier. Ces deux composés possèdent les caractères dihydro-anthracéniques : grande solubilité dans les solvants organiques, absence de coloration, absorption dans l'ultra-violet analogue à celle du dihydro-9-10 anthracène, non-fluorescence des solutions. On obtient probablement d'abord l'hydrogénation en position méso, puis la saturation des noyaux latéraux. Métayer ⁽²⁵⁾ obtient le méthylol-9 anthracène par hydrogénation sous pression et à froid de l'anthraldéhyde-9 et le méthylol-9 dihydro-9-10 anthracène par hydrogénation à chaud du même aldéhyde, les noyaux latéraux de l'anthracène ne se saturant pas.

Nous n'avons pas continué l'étude de l'hydrogénation du *bis*(hydroxyméthyl)-9-10 anthracène car nous avons obtenu le diol dihydro-anthracénique par une autre voie (chap. IV).

L'hydrogénation du *bis*(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène (XIII) par l'hydrogène naissant et dans différentes conditions ne nous a pas donné le dérivé dihydro-anthracénique correspondant. Nous avons pu isoler le diméthyl-9-10 anthracène (xiv).

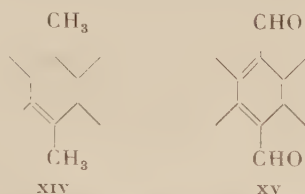
A partir du *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène nous comptons obtenir le diformyl-9-10 anthracène (xv). Nous avons d'abord employé la méthode de Sommelet ⁽²⁶⁾, mais nous n'avons pu identifier aucun produit. Nous avons ensuite essayé de préparer le dialdéhyde par la méthode de Grimaux et Lauth ⁽²⁷⁾. Nous avons constaté que dans l'eau il n'y avait aucune réaction de même que dans le mélange hydro-

⁽²⁵⁾ M. MÉTAYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 614.

⁽²⁶⁾ M. SOMMELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1913 [4], **43**, 1085 ; 1914 [4], **45**, 443 ; *C. R.*, 1913, **157**, 852.

⁽²⁷⁾ E. GRIMAUX et Ch. LAUTH, *Bull. Soc. Chim.*, 1867 [2], **7**, 106.

acétique à 50 p. 100. Mais dans l'acide acétique pur il y a une oxydation très poussée qui conduit à l'anthraquinone.



Une nouvelle méthode d'oxydation ⁽²⁸⁾ et ⁽²⁹⁾ a été essayée : action du sel de sodium du nitro-2 propane, mais nous n'avons obtenu que des résultats négatifs.

Pour préparer des dérivés dihydro-anthracéniques, nous avons pensé appliquer la chlorométhylation au dihydro-9-10 anthracène. Les deux méthodes employées ne nous ont pas donné de résultats positifs. L'éther chlorométhylé laisse le produit de départ inchangé et l'action du gaz chlorhydrique et du formol n'aboutit qu'à des résines.

A la suite des multiples échecs que nous avons rencontrés dans cette deuxième partie, nous nous sommes orientés vers l'étude des dérivés métalliques de l'anthracène.

Partie expérimentale.

Bis(chlorométhyl)-9-10 anthracène $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ (XI). On a utilisé le procédé connu ⁽⁶⁾ à ⁽⁸⁾. Signalons seulement qu'en partant de 50 g d'anthracène il faut faire passer le courant de gaz chlorhydrique, assez rapide, pendant 12 heures, à froid, puis chauffer ensuite pendant le même temps. Durant cette dernière opération, il y a formation d'une mousse abondante et il est conseillé de prendre un ballon possédant une large tubulure surmonté d'un réfrigérant droit très large également. Le bis(chlorométhyl)-9-10 anthracène doit être manipulé avec précaution car il cause de l'irritation cutanée. Rdt p. 100 = 80 à 90. $F = 270^{\circ}\text{--}273^{\circ}$.

Bis(acétoxyméthyl)-9-10 anthracène $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$. — Ce composé, déjà préparé par chauffage du dérivé chlorométhylé avec l'acétate de potassium et l'acide acétique ⁽¹¹⁾, a été préparé avec l'acétate de sodium en milieu acétique. $F = 223^{\circ}\text{--}225^{\circ}$.

Bis(hydroxyméthyl)-9-10 anthracène $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ XII. Nous avons suivi la méthode de Rio ⁽⁶⁾. $F = 303^{\circ}\text{--}304^{\circ}$.

⁽²⁸⁾ G. DUPONT, R. DULOU et V. LÉON, *Bull. Soc. Chim.*, 1950 [5], **47**, 1313.

⁽²⁹⁾ H. B. HASS et M. L. BEUDER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1767.

Bis(méthoxyméthyl)-9-10 $C_{18}H_{18}O_2$ (xiii). — Ce composé a été préparé suivant la méthode de Rio par action du méthanol en présence de carbonate de calcium. Rdt p. 100 = 50 à 60. $F = 182^{\circ}$ - $184^{\circ}5$. Dosage de méthoxyle ($C_{18}H_{18}O_2$) : Calc. p. 100 : 23,30. — Tr. : 23,7.

Essais d'hydrogénation du bis(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène.

1° Avec le sodium et l'alcool méthylique. — On dissout 2,8 g (0,0105 mole) de bis(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène dans 200 cm³ de méthanol anhydre bouillant. On ajoute, en maintenant à ébullition, 3 g de sodium par petites fractions de 0,2 g. Lorsque l'addition est terminée, on continue de chauffer à reflux pendant une heure. Après refroidissement, on verse le mélange réactionnel dans 500 cm³ d'eau. Il précipite un produit amorphe qui est filtré, lavé à l'eau et recristallisé dans le *n*-propanol. Ce produit est identique au produit de départ. On récupère ainsi 2,5 g de bis(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène.

2° Avec le sodium et l'alcool éthylique. — Dans une solution à l'ébullition de 5 g (0,019 mole) de bis(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène dans 250 cm³ d'éthanol absolu on ajoute, par petites fractions de 1 g, 10 g de sodium. Lorsque tout le sodium a disparu on continue l'ébullition pendant deux heures. Le mélange réactionnel est filtré à chaud et laissé lentement refroidir. On récupère ainsi 4,5 g de produit initial non modifié.

3° Avec le sodium et l'alcool isoamylique. — Dans une solution bouillante de 5,5 g (0,02 mole) de bis(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène dans 250 cm³ d'alcool isoamylique, on ajoute 6 g de sodium par fractions de 0,5 g. On chauffe ensuite à reflux pendant deux heures. Après refroidissement, on verse le milieu réactionnel dans 500 cm³ d'eau. On décante et on lave la solution amylique jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Le solvant est distillé sous pression de 15 mm de mercure. On récupère ainsi 0,8 g de cristaux jaunes.

$F = 177^{\circ}$ - 179° .

F mélangé avec bis(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène = 150° - 154° .

F mélangé avec diméthyl-9-10 anthracène = 179° - 180° .

F du diméthyl-9-10 anthracène = 179° - 180° .

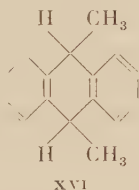
Les cristaux obtenus sont du diméthyl-9-10 anthracène (xiv). Rdt p. 100 = 19. Le reste du solvant laisse déposer une résine rouge.

Un deuxième essai d'hydrogénation avec le sodium et l'alcool isoamylique, mais en prolongeant l'ébullition à reflux pendant 4 heures, ne nous a pas donné trace de diméthyl-9-10 anthracène. Nous avons

obtenu des cristaux incolores qui semblent correspondre au diméthyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène. Rdt p. 100 = 25. $F = 113^{\circ}\text{--}115^{\circ}$ (méthanol).

Anal. ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}$) : Calc. p. 100 : C, 92,25 ; H, 7,75. Tr. : C, 92,80 ; H, 7,60.

Il y aurait deux isomères possibles du diméthyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xvi) : un isomère à haut point de fusion = $130^{\circ}\text{--}131^{\circ}$ et un 2^e à bas point de fusion = 101° ⁽³⁰⁾. Malgré de nombreuses recristallisations dans différents solvants et une chromatographie sur alumine, nous n'avons jamais pu séparer deux produits. Le point de fusion intermédiaire est possible pour un mélange de deux isomères. Nous verrons dans la quatrième partie que le mélange des deux diacides anthracéniques, *cis* et *trans*, a un point de fusion intermédiaire.



4^o Avec le sodium et l'éthylène-glycol. — Une solution de 5 g de *bis*(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène dans 250 cm³ de glycol est traitée à l'ébullition par 12 g de sodium ajouté par fractions de 1 g. Lorsque tout le sodium a disparu, on continue le reflux pendant 2 heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans 500 cm³ d'eau. Il se forme un précipité jaune qui, filtré et repris par 300 cm³ d'éthanol bouillant, ne donne que des résines jaunâtres.

Hydrogénation du *bis*(hydroxyméthyl)-9-10 anthracène (xii).

1^o Hydrogénation par l'hydrogène naissant. — Une suspension de 2 g de diol (xiii) dans 200 cm³ d'alcool iso-amylique bouillant est traitée par 7 g de sodium. Après l'addition du sodium, le milieu réactionnel est devenu homogène. On continue l'ébullition pendant une heure et demie. Au refroidissement, il précipite quelques cristaux jaunes qui sont identiques au produit initial. Le filtrat est traité par 200 cm³ d'eau. Après décantation et plusieurs lavages à l'eau jusqu'à neutralité

(³⁰) G. M. BADGER, M. L. JONES et R. S. PEARCE, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1700.

des eaux de lavage, l'alcool est distillé sous vide. On récupère encore quelques traces du diol de départ. En continuant la concentration on n'obtient que des résines dont on ne peut rien tirer.

2° Hydrogénation catalytique. — L'hydrogénation a été effectuée en présence de nickel de Raney.

On met en suspension dans 250 cm³ d'alcool absolu 2,5 g (0,0105 mole) de diol (XII) et du nickel de Raney fraîchement préparé. On soumet à l'hydrogénation sous une pression de 140 kg/cm² à une température de 120° pendant 2 heures. Quand l'opération est terminée on obtient après filtration du nickel de Raney une solution alcoolique incolore; tout le produit organique s'est dissous. Par évaporation du solvant, il précipite de belles aiguilles blanches. $F = 145^{\circ}\text{--}146^{\circ}$; poids = 2 g. A la fin de la cristallisation fractionnée, on obtient un produit très légèrement coloré en jaune et qui fond dès la température ordinaire; poids = 0,5 g. Tout le diol a été transformé.

Les cristaux blancs n'ont pas pu être identifiés. Ils présentent les caractères des composés dihydro-9-10 anthracéniques : forte solubilité, absence de coloration, non-fluorescence des solutions, absorption dans l'ultra-violet analogue à celle du dihydro-9-10 anthracène.

Une hydrogénation conduite sous une pression de 90 kg/cm² à 110° a transformé le diol en un produit blanc très soluble dans l'alcool, de point de fusion = 203°. Ce composé présente, lui aussi, les caractères des dérivés dihydro-9-10 anthracéniques.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 80 ; H, 1.

Cela pourrait correspondre à un monoalcool très hydrogéné sur les noyaux latéraux.

Une hydrogénation effectuée sous une pression de 110 kg/cm² à la température de 110° nous a donné les deux produits en quantités sensiblement égales.

Essais de chlorométhylation du dihydro-9-10 anthracène.

1° Action de l'éther chlorométhylque $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}$. — Une solution de 5 g d'éther chlorométhylque dans 50 cm³ d'acide acétique est introduite goutte à goutte dans une solution de 5 g (0,028 mole) de dihydro-9-10 anthracène dans 200 cm³ d'acide acétique additionné de 2 cm³ d'anhydride acétique. La température est maintenue à + 10° C. Quand tout le réactif a été ajouté, on continue encore l'agitation pendant une heure.

Le solvant est distillé sous 15 mm de mercure ; on récupère la totalité du produit initial inchangé.

Lorsque l'on fait la réaction en présence de chlorure de zinc on récupère également la quasi-totalité du produit de départ.

En présence de chlorure stannique il y a formation d'une résine noire et l'on ne récupère que 50 p. 100 du dihydro-9-10 anthracène.

2° Action du gaz chlorhydrique et du formaldéhyde. — On fait passer, pendant 2 heures, un courant de gaz chlorhydrique dans une suspension de 20 g de dihydro-9-10 anthracène dans 130 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$) contenant 70 cm³ de formol à 40 p. 100 et 50 g de chlorure de zinc fondu. Le passage du gaz a lieu à froid. Ensuite on porte à l'ébullition à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement il surnage une huile brune qui est extraite au benzène. La solution benzénique est lavée avec une solution à 5 p. 100 de bicarbonate de sodium puis 3 fois avec de l'eau. On sèche sur chlorure de calcium et le benzène est éliminé par distillation. On n'obtient qu'une résine de couleur foncée non cristallisable.

En remplaçant la solution aqueuse de formol par le trioxyméthylène, on récupère le produit de départ inchangé dans sa totalité.

Oxydation du *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène (XI) (méthode de Lauth et Grimaux). — On porte à l'ébullition à reflux pendant 3 heures une solution de 5 g de *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène dans 150 cm³ d'acide acétique contenant 10 g de nitrate cuivrique. Dès le début, il y a dégagement de vapeurs nitreuses.

Après refroidissement il se dépose de longues aiguilles jaune pâle. On filtre et on lave à l'eau pour éliminer le sel de cuivre. Après concentration du filtrat acétique on obtient au total 1,2 g d'antraquinone. Rdt p. 100 = 30. $F = 286^{\circ}$ - 287° .

Essai d'oxydation du *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène avec le sel de sodium du nitro-2 propane. — On traite à l'ébullition pendant trois heures et demie 11 g (0,04 mole) de *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène en suspension dans 120 cm³ d'alcool éthylique par 2 g de sodium et 11,6 g de nitro-2 propane. On sépare un produit minéral d'un filtrat qui, versé dans l'eau, ne donne que des résines.

Essai de préparation du diformyl-9-10 anthracène (XV) par la méthode de Sommelet. — On porte à l'ébullition pendant 12 heures une suspension de 10 g de *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène dans 600 cm³ de mélange hydroalcoolique à 50 p. 100 contenant 58 g d'hexaméthylène-tétramine. On filtre à chaud un important insoluble et on le sèche sous vide au dessiccateur. Il ne contient plus trace de chlore. Une partie du produit ainsi obtenu est traitée par une solution hydro-alcoolique de bisulfite de sodium. On n'arrive pas à isoler de

combinaison bisulfite. La deuxième partie du produit est soumise à des essais de recristallisation dans différents solvants organiques, mais on ne récupère que des résines.

CHAPITRE III

Condensations à partir des dérivés disodé et dilithié de l'anthracène.

Nous avons utilisé les complexes disodé et dilithié de l'anthracène en vue de préparer de nouveaux composés dihydro-anthracéniques, par condensation avec des dérivés halogénés, carbonylés, des esters et des nitriles.

Les dérivés métalliques sont très faciles à préparer, par action directe du métal sur l'anthracène au sein de l'éther.

Les dérivés disodé et dilithié comprennent une proportion de radicaux libres plus ou moins importante. Des études physico-chimiques ont été faites sur les complexes métalliques solides et en solution étherée ⁽³¹⁾ et ⁽³²⁾. La composition du complexe varie de M_1An à M_2An (M = sodium ou lithium, An = anthracène).

Les complexes sont très sensibles à l'action de l'eau et de l'air. Ils sont fortement colorés : le dihydro-9-10 anthracène-disodium-9-10 est bleu noir, en solution étherée, et le dilithium est bleu-violet. Cette forte coloration est caractéristique des radicaux libres. L'étude des propriétés magnétiques montre que le diamagnétisme dû aux électrons π de l'anthracène diminue pour laisser la place au paramagnétisme qui augmente avec la fraction molaire du métal. De plus, pour un complexe de composition déterminée M_xAn ($1 < x < 2$), la susceptibilité paramagnétique croît en fonction inverse de la température. Ce phénomène est expliqué par la formation de radicaux libres, déjà signalée par Schlenk dès 1914 ⁽³³⁾. Des études polarographiques et potentiométriques montrent qu'il s'agit de radicaux libres négatifs.

La nature des liaisons chimiques entre le métal et l'anthracène a également été étudiée.

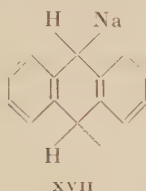
⁽³¹⁾ W. A. HOLMES-WALKER et A. R. UBBELOHDE, *J. Chem. Soc.*, 1954, 720.

⁽³²⁾ D. E. PAUL, D. LIPKIN et S. I. WEISSMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 116.

⁽³³⁾ W. SCHLENK, J. APPENRODT, A. MICHAEL et THAL, *Ber. chem. Gesells.*, 1914, **47**, 473.

La structure est partiellement ionique. Il y aurait un transfert électronique non stœchiométrique entre les atomes alcalins et l'hydrocarbure. Dans le complexe à l'état solide la structure présente des analogies avec les solutions solides. Dans le cas du dérivé disodé de l'anthracène, la solution solide peut être constituée par un assemblage géant d'atomes de sodium neutres et ionisés et de molécules d'anthracène neutres et négatives. Suivant les méthodes de préparation la distribution des atomes de métal et de valences libres peut varier.

Le radical libre aurait la formule (xvii) suivante :



Aucune quantité appréciable du radical libre de formule (xviii) n'est formée ou, s'il se forme, ce radical doit être facilement dissocié par l'excès de sodium.

A partir des dérivés disodé et dilithié de l'anthracène, il a déjà été effectué quelques synthèses : action de l'anhydride carbonique ⁽³⁴⁾ (34), des halogénures d'alcoyles ⁽³⁵⁾ et de différents autres réactifs ⁽²⁴⁾ (36) (37).

Nous avons essayé en premier lieu de faire réagir quelques halogénures autres que les halogénures d'alcoyle, mais nous n'avons isolé aucun dérivé. Nous constatons seulement que tout le sodium est retrouvé sous forme de chlorure.

Avec les dérivés carbonylés nous avons observé que lorsqu'il y a un hydrogène mobile en α de la fonction cétone ou aldéhyde, il y a un échange entre l'hydrogène acide de la forme énolique et le sodium du dérivé anthracénique avec formation d'une quantité plus ou moins importante de dihydro-9-10 anthracène. Après la décomposition par l'eau acidulée du milieu réactionnel, à la distillation on retrouve la quantité correspondante du dérivé carbonylé. A ce sujet des remarques ont déjà été faites par d'autres auteurs ⁽³⁴⁾ et ⁽³⁶⁾.

Lors de l'addition du réactif carbonylé, nous avons noté, avec Rondestvedt et Nicholson ⁽³⁴⁾, qu'en général la coloration vire brusquement du bleu foncé au jaune (ou au vert) quand environ 70 p. 100 du réactif ont été ajoutés.

⁽³⁴⁾ C. S. RONDESTVEDT et I. NICHOLSON, *J. org. Chem.*, 1955, **20**, 345.

⁽³⁵⁾ B. M. MIKHAILOV, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1946, 619 ; 1949, 164.

⁽³⁶⁾ M. LERER, *Annales de l'Office national des Combustibles liquides*, 1933, 681.

⁽³⁷⁾ A. L. J. BECKWITH et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1957, 1001.

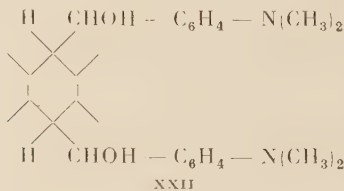
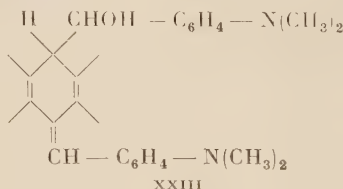
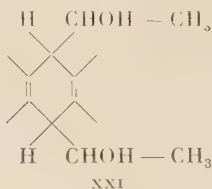
Lors de l'action de l'aldéhyde furoïque-2 et du *p*-nitrobenzaldéhyde, nous avons récupéré de faibles quantités d'acide furoïque-2 et *p*-nitrobenzoïque. Cette transformation d'aldéhyde en acide a peut-être été provoquée par l'action du sodium par une sorte de réaction de Cannizzaro (mais nous n'avons pas trouvé trace des deux alcools correspondants).

Par action du benzoate d'éthyle sur le dihydro-9-10 anthracène-disodium-9-10, Lerer ⁽³⁶⁾ obtenait le dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xix) sous forme d'une résine plus ou moins solide non cristallisable. Quant à nous, nous n'avons rien isolé (nous avons obtenu cette dicétone par une autre voie que nous décrivons dans la quatrième partie).



Nous avons eu, lors de l'action du formiate d'éthyle sur le dérivé disodé de l'anthracène, un phénomène de déshydrogénation avec retour à la structure anthracénique, phénomène que nous avons signalé dans la première partie. Nous avons obtenu le diformyl-9-10 anthracène (xvi).

Par action de l'acétaldéhyde sur le dérivé disodé de l'anthracène et sur le dérivé dilithié nous avons préparé l'un des isomères du diol dihydro-anthracénique attendu, le *bis*(éthylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxi) qui donne un diacétate par action de l'anhydride acétique. Le spectre d'absorption dans l'infra-rouge montre une bande OH associée à l'état solide (liaison hydrogène).



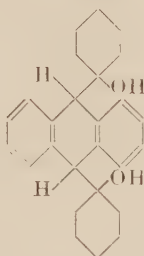
Le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde nous donne les deux isomères du *bis*(*p*-diméthylaminobenzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxii) et deux autres produits dont l'un pourrait être un mono-alcool éthylnique (xxiii) ; le 2^e n'a pu être identifié.

La cyclohexanone (avec le dérivé disodé) conduit à un mono-alcool éthylnique (xxiv), mais différents essais pour localiser la double liaison ont été négatifs.

Avec le lithium nous obtenons un produit correspondant au diol (xxv).



xxiv

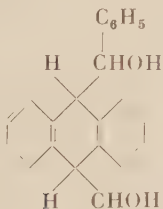


xxv

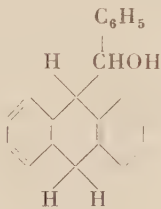
Dans ces trois réactions, les fonctions alcools ne donnent pas les dérivés caractéristiques classiques (sauf pour le diacétate du *bis*(éthylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène).

Le benzaldéhyde nous permet de préparer le *bis*(benzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxvi) dont quelques dérivés caractéristiques ont été obtenus.

Nous obtenons également deux autres produits, mais de façon non reproductible, l'un fondant à 156°, l'autre à 297°. Tous deux correspondent au benzylol-9 dihydro-9-10 anthracène (xxvii). Par cryoscopie le composé à bas point de fusion a un poids moléculaire de 240 (calculé : 286). Quant au second, à haut point de fusion, on n'en peut rien conclure.



xxvi



xxvii

L'étude de l'absorption dans l'infra-rouge ne nous donne pas beaucoup de renseignements. On caractérise seulement la présence de liaison hydrogène dans les cristaux.

Les molécules sont trop complexes pour que nous puissions tirer des conclusions rigoureuses quant à l'absorption infra-rouge.

Partie expérimentale.

Préparation du dérivé disodé de l'anthracène. — L'anthracène utilisé est recristallisé dans le toluène, puis purifié par lavages dans le benzène suivis d'une ébullition dans l'alcool absolu pour dissoudre le carbazole. Après un séchage rigoureux l'anthracène est broyé au mortier en une poudre très fine.

Le sodium est pulvérisé à l'aide d'un vibromixeur dans le xylène ou le toluène bouillant. Après refroidissement le toluène (ou le xylène) est décanté et la poudre de sodium (*) est lavée deux fois à l'éther. On pulvérise le sodium dans le récipient qui servira à la réaction pour éviter de transvaser le métal qui, très divisé, est inflammable à l'air.

Après avoir essayé plusieurs modes d'agitation, on a observé que l'agitation magnétique donne un brassage anthracène-sodium très efficace, la réaction se faisant au sein de l'éther anhydre, le mélange étant hétérogène. Il apparaît une coloration bleu noir environ une minute après le début de l'opération. La réaction peut amener l'ébullition de l'éther. Au bout de 3 à 4 heures tout l'anthracène a réagi. L'appareillage est protégé contre l'humidité.

Le dihydro-9-10 anthracène-disodium-9-10 étant fragile, comme tous les dérivés métalliques, il est préparé chaque fois qu'il en est besoin pour faire une réaction.

Préparation du dérivé dilithié. — La préparation du dihydro-9-10 anthracène-dilithium-9-10 est identique à celle du dérivé disodé; seule diffère la pulvérisation du lithium. Le métal est pulvérisé dans du kérosène (P. E. 190°-240°) qui est ensuite, après refroidissement, soutiré à l'aide de la trompe à eau en présence de vapeurs d'éther.

L'éther de lavage est éliminé de la même manière.

Action de l'éther chlorométhylque. — On prépare une solution éthérée de dihydro-9-10 anthracène-disodium-9-10 à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium (5 p. 100 en excès). On ajoute goutte à goutte une solution de 12 cm³ d'éther chlorométhylque (10 p. 100 en excès) dans 50 cm³ d'éther anhydre. Il y a une décoloration progressive cependant que la température augmente de 15° à 25°. Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant 15 minutes. Tout le sodium a disparu. Il y a un insoluble qui est filtré et repris par l'eau.

(*) Le diamètre des grains de sodium est de l'ordre de 0,1 mm.

Une partie se solubilise qui est du chlorure de sodium (quantité théorique). La partie non soluble dans l'eau est constituée par de l'anthracène.

La phase étherée est jetée sur de l'eau glacée légèrement chlorhydrique. Après décantation et plusieurs lavages, l'éther est séché sur du sulfate de sodium et distillé. On récupère 0,5 g d'anthracène (au total 40 p. 100 d'anthracène sont obtenus).

Il distille environ 1 cm³ d'un liquide passant à 82° non identifié, mais dont le point d'ébullition correspond à celui de l'éther diméthylique du glycol $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$.

En fin de distillation, il ne reste que des résines.

Action du chloral. — Une solution de 6 cm³ de chloral anhydre (10 p. 100 d'excès) dans 30 cm³ d'éther anhydre est ajoutée à une solution bouillant de dérivé disodé de l'anthracène préparée à partir de 10 g d'anthracène et de 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther anhydre. Quand l'addition est terminée on continue l'agitation pendant une heure.

Après refroidissement le milieu réactionnel est versé sur de la glace pilée légèrement chlorhydrique.

On récupère tout le sodium sous forme de chlorure et 4 g d'anthracène (40 p. 100). La queue de distillation de l'éther ne donne que des résines.

Action du chlorure d'acétyle. — Une solution de 10 cm³ de chlorure d'acétyle dans 30 cm³ d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte, à la température ordinaire, à une solution étherée de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther anhydre. L'agitation est maintenue pendant une heure et demie après l'addition. La décoloration est très rapide. Le milieu hétérogène est versé sur de l'eau légèrement chlorhydrique.

Tout le sodium est passé sous forme de chlorure. On récupère 1,5 g d'anthracène (15 p. 100). Les queues de distillation du solvant ne donnent que des résines.

Une opération analogue faite à — 15° C donne les mêmes résultats.

Action du chloroformiate d'éthyle. — Une solution de 10 cm³ de chloroformiate d'éthyle dans 30 cm³ d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte à une solution étherée de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther anhydre. La température se maintient aux environs de 15° C. La décoloration est très rapide. L'agitation est continuée pendant une heure et demie après addition. On obtient un milieu hétérogène qui est filtré.

Le produit insoluble est constitué par du chlorure de sodium.

Le filtrat étheré est versé sur de l'eau glacée légèrement chlorhydrique. Après décantation et plusieurs lavages la phase étherée est

séchée sur sulfate de soude. On obtient 1,5 g d'anthracène (15 p. 100) et des résines.

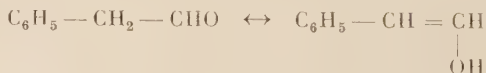
Action du polyoxyméthylène. — 5 g de polyoxyméthylène, sous forme de poudre, sont ajoutés par petites fractions à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther anhydre. Le milieu réactionnel est soumis à une forte agitation et porté à ébullition à reflux pendant 2 heures. La décoloration est complète. Après 15 heures de repos le mélange hétérogène est filtré. On récupère, après traitement de l'insoluble par l'eau, 5 g d'anthracène. La distillation de l'éther permet de retrouver 5 g d'anthracène. Au total, tout l'anthracène mis en œuvre dans cette réaction est récupéré.

Action du formaldéhyde. — On dépolymérise le polyoxyméthylène par chauffage à sec : les vapeurs de formaldéhyde sont entraînées par un courant d'azote sec dans une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther anhydre. La décoloration de la solution de complexe métallique est progressive et totale. Quand la réaction est terminée, le milieu réactionnel est versé dans de l'eau glacée légèrement chlorhydrique.

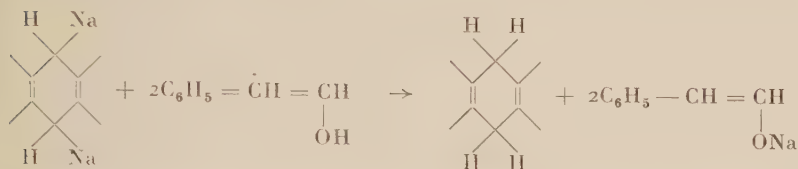
Après décantation et lavages à l'eau de la phase étherée, celle-ci est séchée sur sulfate de soude et distillée. On obtient ainsi 2 g d'anthracène (20 p. 100) et des résines.

Action de l'aldéhyde phénylacétique. — Une solution de 13 cm³ d'aldéhyde phénylacétique (10 p. 100 en excès) dans 30 cm³ d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte à la température de 15° C dans une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther anhydre. Il y a décoloration du composé métallique. Après l'addition, on continue l'agitation pendant deux heures et demie. Le milieu réactionnel est versé dans de l'eau glacée légèrement chlorhydrique. Après décantation et lavages de la phase étherée, celle-ci est distillée et laisse déposer un mélange de 1 g d'anthracène et 1 g de dihydro-9-10 anthracène. En fin de distillation, il ne reste que des résines, dont on ne peut rien extraire par chromatographie sur alumine.

Les précautions contre l'humidité étant prises, la formation du dihydro-anthracène ne peut s'expliquer que par l'intervention de la forme énolique de l'aldéhyde qui possède un hydrogène mobile en α de la fonction carbonylée :



L'hydrogène acide peut alors s'échanger avec le sodium du complexe métallique.



Le sel sodé de l'aldéhyde, sous l'influence de l'eau acidulée, régénérerait l'aldéhyde :



En fin de distillation de l'éther, on isole en effet quelques grammes de phénylacétaldéhyde correspondant à l'excès de réactif mis en jeu et à la quantité de dihydro-9-10 anthracène obtenue.

Action de l'acétophénone. — Une solution dans 50 cm³ d'éther anhydre de 14 cm³ d'acétophénone (10 p. 100 en excès) est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparé à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther anhydre. La température est maintenue entre — 15° et — 12° C. La décoloration est presque immédiate et le milieu réactionnel est homogène. On continue l'agitation pendant 2 heures en laissant la température remonter jusqu'à 15° C. Les traces de sodium résiduel ayant été détruites par quelques centimètres cubes d'alcool à 60°, on verse sur eau glacée légèrement chlorhydrique. La phase étherée, après décantation et plusieurs lavages à l'eau, est séchée sur sulfate de soude et distillée. On obtient 4,5 cm³ de cétone, 1 g d'anthracène (10 p. 100), 2,5 g de dihydro-9-10 anthracène et des résines.

La présence du dihydro-anthracène peut être expliquée, comme précédemment, par l'intervention de la forme énolique de la cétone qui possède un hydrogène mobile en α .

Action de l'aldéhyde heptylique. — Une solution étherée de 32 cm³ d'aldéhyde heptylique (10 p. 100 d'excès) est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 20 g d'anthracène et 5,4 g de sodium dans 500 cm³ d'éther. La température est maintenue entre 0° et 5° C. Il y a décoloration progressive. On continue d'agiter pendant 2 heures après l'addition. Le mélange homogène est versé dans de l'eau glacée légèrement chlorhydrique.

Après décantation et plusieurs lavages à l'eau, la phase étherée est

distillée. On recueille 0,5 g d'anthracène, 9 g de dihydro-9-10 anthracène (45 p. 100) et de l'aldéhyde heptylique. En fin de distillation, il n'apparaît que des résines.

Action de l'aldéhyde *o*-anisique. — Une solution éthérée de 14,5 cm³ d'aldéhyde anisique (5 p. 100 d'excès) est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther anhydre. La température est maintenue à — 15° C. La décoloration a lieu progressivement. On continue l'agitation pendant une heure après la fin de l'addition. Le milieu réactionnel est alors versé dans de l'eau légèrement chlorhydrique. La phase éthérée est décantée, lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et distillée. On obtient 2,5 g d'anthracène (25 p. 100) et des résines.

Action de l'aldéhyde *p*-anisique. — On fait tomber goutte à goutte une solution éthérée de 14,5 cm³ d'aldéhyde *p*-anisique dans une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther, la température étant maintenue entre — 17° et — 15° C. Le milieu réactionnel est ensuite décomposé par de l'eau légèrement chlorhydrique. La phase éthérée, après décantation et plusieurs lavages à l'eau, est séchée sur sulfate de sodium et distillée. On récupère 0,8 g d'anthracène (8 p. 100) et une résine rouge très dure (analogue à du verre).

Action du furfural. — On ajoute goutte à goutte une solution éthérée de 10 cm³ de furfural (5 p. 100 en excès) à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther anhydre, la température étant maintenue à — 15° C. Après addition, l'agitation continue pendant une heure. La coloration passe du bleu noir au rose orangé. Le milieu réactionnel est décomposé par de l'eau chlorhydrique.

La fraction éthérée donne par distillation 1 g d'anthracène et 1 g d'acide furoïque. En fin de distillation il n'apparaît que des résines.

Action de l'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque. — Une solution toluénique de 8,5 g d'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 5 g d'anthracène et 1,4 g de sodium dans 200 cm³ d'éther anhydre. La coloration ne change pas. La température est de — 10° C. Après 12 heures d'agitation le milieu réactionnel est repris par de l'eau acidulée. On retrouve après distillation de la phase éther-toluène 1 g d'anthracène (20 p. 100), des résines et des traces d'acide *p*-nitrobenzoïque.

Dans ces deux dernières réactions, nous ne pouvons pas expliquer d'une manière précise la formation des acides furoïque et *p*-nitrobenzoïque à partir des aldéhydes correspondants. Nous pensons à l'action du sodium par une sorte de réaction de Cannizzaro.

Action de l'aldéhyde cinnamique. — Une solution étherée de 16 cm³ d'aldéhyde cinnamique (10 p. 100 en excès) est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther anhydre, la température variant de 0° à 5° C. L'addition du réactif étant terminée, on continue l'agitation pendant 3 heures. On décompose le milieu réactionnel par de l'eau glacée légèrement chlorhydrique. Il y a un insoluble constitué par 3,5 g d'anthracène. Par distillation l'éther laisse déposer encore 2,5 g d'anthracène, soit récupération totale de 6 g (60 p. 100). En fin de distillation on n'obtient que des résines dont on ne peut rien extraire par chromatographie.

Action du phtalimido-acétaldéhyde. — Une suspension benzénique de 23 g de phtalimido-acétaldéhyde (10 p. en excès) est rapidement ajoutée à une solution de dérivé disodé préparé à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 250 cm³ d'éther anhydre, la température étant maintenue entre 0° et 10° C. La coloration vire du bleu noir au vert. On continue l'agitation pendant 2 heures après la fin de l'addition.

Le milieu réactionnel est décomposé par de l'eau acidulée, l'éther est distillé et on obtient 2,2 g d'anthracène (22 p. 100), 5 g de dihydroanthracène (50 p. 100) et des résines.

La formation du dihydro-9-10 anthracène peut être expliquée par l'énolisation de l'aldéhyde, mais on ne retrouve pas trace de ce dernier après la réaction.

Action de l'acétaldéhyde. — 1° Essai avec le dérivé disodé, à —10° C. — On a obtenu, en mettant en jeu 10 g d'anthracène, 1 g de produit blanc fondant à 225° C, après recristallisation dans le méthanol. Ce produit correspondrait à l'un des deux isomères du bis(éthylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxi).

Anal. (C₁₈H₂₀O)₂ : Calc. p. 100 : C, 80,56 ; H, 7,51. — Tr. : C, 80,07 ; H, 7,67.

Le rendement en produit fondant à 225° est de 14 p. 100. Les queues de distillation donnent des traces de dihydro-9-10 anthracène (environ 2 à 3 p. 100) et des résines abondantes.

L'isocyanate de phényle et l'isocyanate d' α -naphtyle ne donnent aucun résultat dans différentes conditions de températures, de temps et de solvants.

Diester acétique. — L'anhydride acétique en présence de pyridine à l'ébullition donne des cristaux blancs qui sont recristallisés dans le méthanol, $F = 134^{\circ} \text{C}$.

Anal. ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$) : Calc. p. 100 : C, 74,97 ; H, 6,86. — Tr. : C, 75,89 ; H, 6,93.

Indice de saponification : Calc. : 227. — Tr. : 209.

2^o Essai avec le dérivé disodé, à -65°C . — Afin de diminuer les quantités de résines obtenues précédemment, la condensation a été faite à -65°C en refroidissant le milieu réactionnel au moyen d'un mélange neige carbonique-acétone.

Les résultats sont rigoureusement identiques.

3^o Essai avec le dérivé dilithié, à -10°C . — On a obtenu le même composé fondant à 225°C après recristallisation dans le méthanol et des traces d'un composé fondant aux environs de 260°C , non identifié.

Action du *p*-diméthylaminobenzaldéhyde. — Avec ce dérivé le mode opératoire est légèrement différent de celui utilisé habituellement. L'aldéhyde est dissous dans du toluène anhydre ou dans du tétrahydrofuranne.

De plus, lors de l'hydrolyse acide du milieu réactionnel, les composés susceptibles de se former passent dans la solution chlorhydrique et sont extraits par alcalinisation en présence d'un solvant approprié.

Deux essais ont été positifs, l'un en ajoutant l'aldéhyde en solution toluénique, l'autre en ajoutant l'aldéhyde en solution tétrahydrofurannique. Ces deux essais ont été faits avec le dérivé disodé et à -10°C .

1^o **Aldéhyde dissous dans le toluène.** — Le dérivé disodé a été préparé à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther anhydre. Après la décomposition du milieu réactionnel par de l'eau chlorhydrique, la phase étherée, ne donne que des résines. La fraction aqueuse est alcalinisée par de l'ammoniaque en présence d'éther qui, par distillation, laisse déposer deux produits blancs :

l'un fond à 185°C , poids : 3 g,

l'autre fond à $235^{\circ}\text{-}236^{\circ} \text{C}$, poids : 1,5 g.

Les analyses donnent les résultats suivants :

1^{er} produit, $F = 185^{\circ}$. Tr. p. 100 : C, 79,83 ; H, 7,17 ; N, 5,93.

2^e produit, $F = 235^{\circ}\text{-}236^{\circ}$. Tr. p. 100 : C, 79,89 ; H, 7,06 ; N, 6,03.

Les deux correspondent au *bis*(*p*-diméthylaminobenzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxii), $C_{32}H_{34}O_2N_2$. P. M. = 478,64.

Calc. p. 100 : C, 80,29 ; H, 7,16 ; N, 5,85.

Les deux diols obtenus seraient peut-être les deux isomères *cis* et *trans*.

Les rendements sont de : 14 p. 100 pour le premier et 7 p. 100 pour le second.

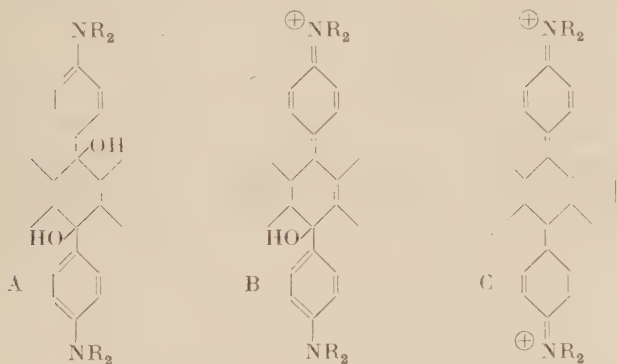
Dans cette réaction, on obtient un autre produit non identifié de point de fusion étalé (148° à 155° C).

Le diol (F = 185°) a été soumis à un essai de déshydratation par l'action du sulfate acide de potassium en milieu benzénique. On obtient des cristaux jaunes qui sont recristallisés dans l'alcool à 95°, F = 250° C. Ils n'ont pu être identifiés.

Ce diol est dissous dans l'acide acétique. Par addition, goutte à goutte, d'acide sulfurique concentré, il se développe une coloration violette très intense et une fluorescence bleue. Par addition de soude, la teinte disparaît progressivement et il se forme un précipité blanc identique au produit initial.

Un phénomène analogue a été étudié par A. Étienne et J. C. Arcos⁽³⁸⁾ en ce qui concerne les diquinols méso-aminodiphénylanthracéniques.

Ces diquinols sont halochromes (coloration avec les acides forts).

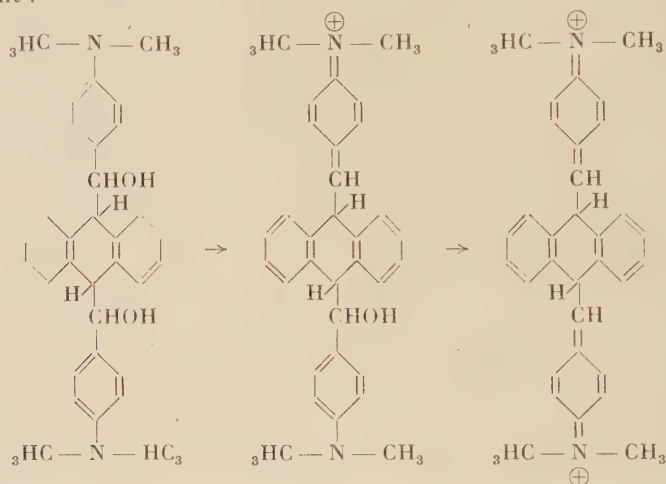


Avec une solution acétique des diquinols A, on constate une halochromie jaune avec un peu d'acide sulfurique. Cette coloration est due vraisemblablement à la formation de l'ion coloré B. Si l'on augmente la quantité d'acide sulfurique la coloration vire au rouge ; celle-ci serait alors imputable aux deux ions du type fuchsinomonium C. Avec une quantité encore plus grande d'acide sulfurique la teinte est violette. Cette couleur serait due à la structure purement diphenyl-

(38) A. ÉTIENNE et J. C. ARCOS, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 727.

anthracénique, les groupements aminés étant alors complètement salifiés. Par dilution des solutions acides violet foncé de A on revient par l'intermédiaire de C à B et par alcalinisation on régénère les diquinoxols respectifs.

En ce qui nous concerne, nous pouvons peut-être envisager le schéma suivant :



2° Aldéhyde dissous dans le tétrahydrofurane. — La phase aqueuse légèrement chlorhydrique laisse déposer assez rapidement un abondant précipité blanc qui est lavé par de l'éther, $F = 176^{\circ} +$ décomposition, poids = 13 g. Ce produit n'a pas pu être identifié.

Après alcalinisation de la fraction aqueuse par de l'ammoniaque en présence d'éther, on obtient deux produits.

Le premier fond à 188°C , poids = 29 g (la réaction ayant été faite à partir de 40 g d'anthracène). Ce composé est identique à celui obtenu dans la première préparation.

En cours de distillation, l'éther laisse déposer d'autres cristaux blancs, $F = 248^{\circ}\text{-}250^{\circ} \text{C}$, poids = 16 g. Ces cristaux sont recristallisés dans le benzène, $F = 258^{\circ}\text{-}259^{\circ} \text{C}$.

Anal. — Tr. p. 100 : C, 84,46 ; H, 7,21 ; N, 5,99.

Ce produit pourrait correspondre au mono-alcool éthylnique de formule (XXIII), $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2$, P. M. = 460,62.

Calc. p. 100 : C, 83,44 ; H, 7,0 ; N, 6,08.

Ces cristaux sont insolubles dans l'éther, l'alcool à 95° , très solubles dans le benzène bouillant.

Dans l'acide acétique la solution est incolore à froid et vire au bleu-

vert à chaud ; la solution acétique vire de la même manière à froid par addition d'acide sulfurique.

Les queues de distillation donnent des résines et des traces d'anthracène.

Action de la cyclohexanone. — 1° Action sur le dérivé disodé de l'anthracène, à -10° C. — La quantité de cyclohexanone mise en jeu est de 10 p. 100 supérieure à la théorie. Lors de la distillation du solvant, on récupère environ 50 p. 100 de la quantité initiale de réactif. Les résultats ne varient pas si l'on ajoute 2 ou 3 fois plus de réactif. Il ne réagit qu'environ une molécule de cétone pour une molécule d'anthracène.

Nous récupérons 50 p. 100 de dihydro-anthracène qui, présentant sensiblement les mêmes solubilités qu'un des composés obtenus, rend très difficile sa purification. La formation du dihydro-anthracène peut être expliquée par l'énolisation de la cétone.

Après la décomposition du milieu réactionnel par l'eau acidulée, on obtient par distillation de l'éther un produit blanc. La purification la plus efficace consiste à entraîner à la vapeur d'eau le dihydro-9-10 anthracène et à soumettre la fraction non entraînée à une sublimation sous 0,1 mm de mercure. Dans ces conditions on obtient des cristaux blancs très solubles dans les solvants organiques, $F = 136,5^{\circ}$ C.

Anal. ($C_{26}H_{30}O$) : Calc. p. 100 : C, 87,10 ; H, 8,43. — Tr. : C, 87,77 ; H, 8,04. L'analyse correspond au composé de formule (xxiv).

Si cette hypothèse est valable les rendements varient de 15 à 20 p. 100. L'indice d'iode ne donne aucun résultat.

Le test de double liaison est positif avec le tétranitrométhane.

L'oxydation acéto-chromique et l'ozonolyse donnent de l'anthraquinone quelles que soient les conditions de réaction.

L'action de l'anhydride acétique, seul, ou en présence de pyridine, à l'ébullition, ne donne rien, de même que l'anhydride phtalique.

Aucune réaction avec l'isocyanate de phényle et l'isocyanate d' α -naphthyle.

La déshydratation par l'anhydride phosphorique ou le sulfate acide de potassium conduit à des résines.

2° Essai avec le dérivé disodé de l'anthracène, à -70° C. — Les résultats sont identiques aux précédents.

3° Essai avec le dérivé dilithié de l'anthracène, à -10° C. — A partir de 5 g d'anthracène on obtient 1 g d'un produit blanc, $F = 236^{\circ}$ - $236,5^{\circ}$ C, et des résines.

Anal. ($C_{26}H_{32}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 82,93 ; H, 8,56. — Tr. : C, 82,23 ; H, 8,67. L'analyse correspond au composé de formule (xxv).

Ce produit ne donne aucun des dérivés caractéristiques des alcools. La déshydratation conduit à des résines.

Action du benzaldéhyde. — 1° Essai avec le dérivé disodé de l'anthracène, à -10°C : synthèse du *bis*(benzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène. — Dans tous les essais effectués on obtient un produit blanc insoluble dans tous les solvants organiques, $F = 229^{\circ}\text{-}230^{\circ}\text{C}$, après plusieurs lavages par le benzène bouillant suivis par une sublimation à 170° sous 0,1 mm de mercure pour éliminer les dernières traces d'anthracène.

Ce composé correspond à un des deux isomères du *bis*(benzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxvi).

Anal. ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$) : Calc. p. 100 : C, 85,68 ; H, 6,16. — Tr. : C, 85,20 ; H, 6,53.

Indice d'hydroxyle : Calc. : 286. — Tr. : 278.

La déshydratation par le sulfate acide de potassium ou l'anhydride phosphorique en milieu benzénique donne des cristaux blancs, $F = 135^{\circ}\text{-}136^{\circ}\text{C}$.

Anal. ($\text{C}_{23}\text{H}_{20}$) : Calc. p. 100 : C, 94,33 ; H, 5,66. — Tr. : C, 94,24 ; H, 5,90.

DIESTER ACÉTIQUE. — L'action de l'anhydride acétique en présence de pyridine donne des cristaux blancs, $F = 192^{\circ}\text{C}$.

Anal. ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_4$) : Calc. p. 100 : C, 80,64 ; H, 5,93. — Tr. : C, 80,09 ; H, 6,02.

L'anhydride phtalique ne donne rien.

PHÉNYLURÉTHANE. — L'isocyanate de phényle donne un phényluréthane, cristaux blancs, $F = 300^{\circ}\text{C}$.

Anal. ($\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_2$) : Calc. p. 100 : C, 79,97 ; H, 5,43 ; N, 4,44. — Tr. : C, 79,54 ; H, 5,57 ; N, 4,54.

L'oxydation acéto-chromique dans différentes conditions de températures, de concentrations et de solvants ne donne que de l'anthraquinone.

DIESTER CHLORHYDRIQUE. — L'action du pentachlorure de phosphore en milieu benzénique donne le dérivé chloré de l'alcool, $F = 138^{\circ}\text{-}140^{\circ}\text{C}$.

Anal. ($\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$) : Calc. p. 100 : C, 78,32 ; H, 5,17 ; Cl, 16,51. — Tr. : C, 78,68 ; H, 5,34 ; Cl, 16,23.

Les rendements en *bis*(benzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène varient de 12 à 15 p. 100.

Au cours d'essais dans les mêmes conditions on obtient deux autres

produits, l'un fondant à 156°, l'autre à 297° ; de plus dans une réaction donnée on n'isole que l'un des deux.

Ces deux composés ne sont isolés qu'en très faibles quantités et ils n'ont pu être étudiés en détail.

Les analyses correspondraient à un mono-benzylol (xxvii).

Anal. ($C_{21}H_{18}O$) : Calc. p. 100 : C, 88,08 ; H, 6,31. — Tr. : pour F : 156° : C, 87,49 ; H, 6,36 ; pour F : 297° : C, 87,91 ; H, 6,09.

ESTER ACÉTIQUE. — L'action de l'anhydride acétique en présence de pyridine sur le produit (xxvii) fondant à 297° donne l'ester acétique du mono-benzylol : cristaux blancs, F = 271°-273°.

Anal. ($C_{23}H_{20}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,11 ; H, 6,18. — Tr. : C, 83,44 ; H, 6,52.

Par cryoscopie dans le benzène on trouve pour le produit F = 156° un poids moléculaire de 240. On n'obtient aucun résultat pour le second composé.

L'isocyanate de phényle ne donne rien, de même que les essais de déshydratation.

Le produit fondant à 156° donne avec l'anhydride acétique en présence de pyridine des cristaux, F = 161° (point de fusion mélangé avec le produit de départ : 130°), non identifiés.

Dans tous les essais effectués on obtient en fin de distillation une grande quantité de résines.

2° Essais avec le dérivé disodé à — 70° C. — Les résultats sont identiques aux précédents.

3° Essais avec le dérivé dilithié à 0° C. — Une réaction effectuée à partir de 5 g d'anthracène a donné 1,5 g de produit fondant à 297° C.

Action du benzoate d'éthyle. — Une solution éthérée de 16 cm³ de benzoate d'éthyle est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther anhydre, la température étant maintenue à — 75°. L'agitation est continuée pendant 5 heures après la fin de l'addition.

Le milieu réactionnel est versé sur de l'eau légèrement chlorhydrique. Après distillation de l'éther on obtient 1 g d'anthracène (10 p. 100) et des résines.

Action du benzonitrile. — Une solution de 13 g de benzonitrile dans 30 cm³ d'éther est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé

disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther, la température étant maintenue à — 70°.

Après décomposition du milieu réactionnel par de l'eau légèrement chlorhydrique, la phase étherée est distillée : on recueille 2,3 g d'anthracène et des résines. Par sublimation à 180° sous 0,5 mm de mercure on obtient 0,2 g d'antraquinone.

Action de la N, N-diméthylformiamide. — Dans une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm³ d'éther anhydre on fait tomber goutte à goutte 15 cm³ de N,N-diméthylformiamide (60 p. 100 en excès) dissous dans 50 cm³ d'éther. La température est maintenue à — 70°. La coloration vire du bleu au vert. Après l'addition on continue l'agitation pendant 3 heures en laissant la température remonter jusqu'à 15°.

Le milieu réactionnel est décomposé par de l'eau légèrement chlorhydrique. La phase aqueuse ne donne rien ; la phase étherée, après avoir séché sur sulfate de sodium, est distillée et on obtient un mélange de résines et de cristaux. Par traitement au benzène on sépare 2,1 g d'anthracène et 2 g de dihydro-9-10 anthracène.

Action du formiate d'éthyle. — Une solution de 45 cm³ de formiate d'éthyle dans 100 cm³ d'éther est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 40 g d'anthracène et 11 g de sodium dans 1 200 cm³ d'éther anhydre ; la température est maintenue entre — 65° et — 60°. Après l'addition on continue d'agiter pendant 6 heures en laissant la température remonter jusqu'à 15°.

Le milieu réactionnel est décomposé par de l'eau légèrement chlorhydrique. Après décantation et plusieurs lavages la phase étherée est séchée sur sulfate de sodium et distillée. —

On obtient 4,8 g d'anthracène (12 p. 100) et de longues aiguilles rouge-orangé de point de fusion = 247°, poids = 3 g, identifiées comme étant du diformyl-9-10 anthracène (xv) déjà connu ⁽³⁹⁾.

Anal. (C₁₆H₁₀O₂) : Calc. p. 100 : C, 82,03 ; H, 4,31. — Tr. : C, 81,45 ; H, 4,84.

2,4-DINITRO-PHÉNYLHYDRAZONE.

Anal. (C₂₈H₁₈O₈N₈) : Calc. p. 100 : C, 56,56 ; H, 3,05. — Tr. : C, 56,20 ; H, 3,46.

Dans cette réaction, il y a eu une déshydrogénation inattendue.

⁽³⁹⁾ G. RIO et B. SILLON, *C. R.*, 1957, **244**, 623.

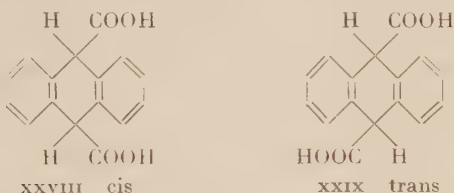
CHAPITRE IV

Synthèses à partir des acides mésodihydroanthracène dicarboxyliques.

Les acides mésodihydro-anthracènedicarboxyliques (xxviii et xxix) ont fait l'objet depuis 1914 de plusieurs travaux. Ils ont été décrits pour la première fois par W. Schlenk et ses collaborateurs ⁽³³⁾, ⁽⁴⁰⁾. Ils ont fait l'objet d'un brevet pris par la Société du Pont de Nemours ⁽⁴¹⁾. En 1941, H. Beyer et H. Fritsch ⁽⁴²⁾ ne décrivent qu'un seul diacide et n'obtiennent qu'une seule série de dérivés.

Tous ces auteurs ne sont pas d'accord quant au nombre d'isomères et aux points de fusion.

En 1945, J. Mathieu ⁽³⁾ fait une mise au point définitive en isolant les deux isomères cis et trans et en préparant deux séries de dérivés cis et trans :



Depuis, les acides sont signalés dans plusieurs publications ⁽³⁴⁾, ⁽⁵⁾.

Nous avons préparé les deux acides en suivant deux modes opératoires légèrement différents.

L'action du gaz carbonique sur le dérivé disodé, d'après la méthode de Mathieu, en remplaçant le broyeur à boulets par une agitation magnétique, qui permet d'avoir un bon brassage anthracène-sodium, conduit aux mêmes résultats que l'auteur.

Tous les réactifs étant soigneusement rendus anhydres, la formation de dihydro-9-10 anthracène est difficile à expliquer. Le dérivé carbonaté qui prend naissance lors du passage du gaz carbonique peut enrober des particules de complexe métallique qui ne peut plus réagir et qui peut donner du dihydro-9-10 anthracène quand on reprend par l'eau qui dissout le sel de sodium des diacides.

⁽⁴⁰⁾ W. SCHLENK et BERGMAN, *Ann. der Chem.*, 1928, **463**, 322.

⁽⁴¹⁾ U. S. P., n° 2 027 000.

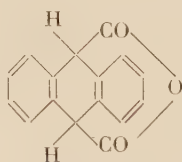
⁽⁴²⁾ H. BEYER et H. FRITSCH, *Ber. chem. Gesells.*, 1941, **74**, 494.

Lorsque l'on fait réagir le complexe métallique sur la neige carbonique, il n'y a plus formation de dihydro-9-10 anthracène, mais la quantité de mono-acide dihydro-anthracénique qui était d'environ 5 p. 100 dans la première méthode atteint 15 à 20 p. 100. Ceci a déjà été signalé par Rondestvedt et Nicholson ⁽³⁴⁾. De plus, la proportion de diacide cis est beaucoup plus importante et dans certaines manipulations on n'obtient pas d'isomère trans.

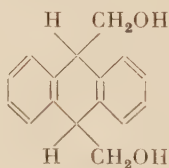
Que l'on emploie l'une ou l'autre méthode, la proportion de l'isomère cis dans le mélange est toujours plus importante que celle de l'isomère trans. Il en a été donné une explication théorique ⁽⁵⁾.

Nous avons séparé les deux isomères par l'intermédiaire de l'anhydride interne (xxx) qui possède nécessairement une structure cis ⁽³⁾. L'hydrolyse par la potasse alcoolique à 10 p. 100, pendant un temps très court, conduit au diacide cis (xxviii) qui se transforme en diacide trans (xxix) par l'action de la soude à 10 p. 100 à l'ébullition pendant plusieurs heures.

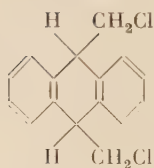
Nous avons préparé le *bis*(hydroxyméthyl)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxii) par hydrogénation avec l'hydrure double de lithium et d'aluminium du diester éthylique cis (xxxiv) et du diacide cis. Nous pouvons attribuer la structure cis à ce diol car de telles hydrogénations (avec LiAlH_4) ne modifient pas la configuration ⁽⁴³⁾. Par contre, nous n'avons pu obtenir l'isomère trans de ce diol :



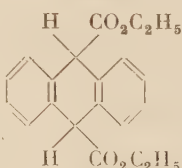
xxx



xxxii



xxxiii

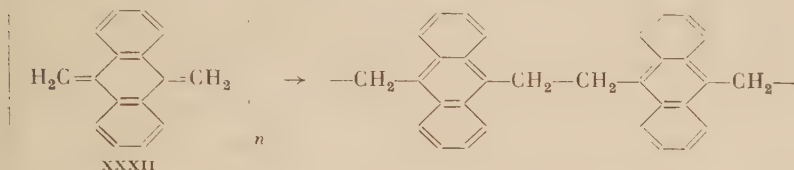


xxxiv

En vue de préparer le diméthylène-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxii) nous avons tenté de passer par l'intermédiaire du *bis*(chlorométhyl)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxiii) et de déchlorhydrater ce produit. Mais nous nous sommes heurtés à des échecs quand nous avons voulu faire le dérivé chloré de l'alcool.

⁽⁴³⁾ D. S. NOYCE et D. B. DENNEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5743.

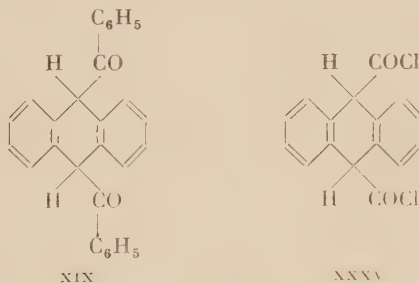
La déshydratation du diol conduit à des résines. Le dérivé attendu, *bis*(méthylène)-9-10 dihydro-9-10 anthracène, est certainement très instable avec une grande tendance à se polymériser par « aromatisation » du noyau central :



Nous avons un système de 4 doubles liaisons conjuguées qui doit être actif.

Lors de l'action du formiate d'éthyle sur le dérivé disodé de l'anthracène nous avons obtenu le diformyl-9-10 anthracène (xv) et non le dialdéhyde dihydro-anthracénique. Par la méthode d'hydrogénation de Rosenmund ⁽⁴⁴⁾ nous avons essayé de l'obtenir à partir des chlorures d'acides (xxxv) facilement accessibles. Mais, malgré plusieurs essais faits dans différentes conditions, nous n'avons obtenu que des résines et de l'anthracène résultant du clivage des groupements chlorures d'acide.

Nous avons préparé le cis dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xix) par l'action du bromure de phényl-zinc sur le dichlorure d'acide cis. Ce composé a déjà été préparé par Rigaudy (4) mais en deux étapes. Rigaudy faisait en premier lieu le céto-ester par action du chlorure d'acide-ester et du bromure de phényl-zinc puis par l'intermédiaire du céto-chlorure cis arrivait au dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène. Ces deux étapes avaient pour but d'éviter les diréactions de l'anthracène qui sont complexes :



J. W. Cook ⁽⁴⁵⁾ a obtenu un dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène en hydrogénant le dibenzoyl-9-10 anthracène par le zinc et l'acide

(⁴⁴) *Organic Reactions*, t. IV, 362.

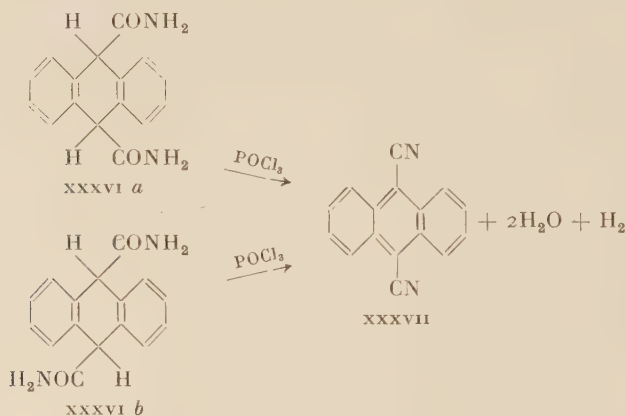
(45) J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1926, 1282, 1677.

acétique. Son dérivé fond à 194°-195° alors que celui de Rigaudy fond à 170°-171° et le nôtre à 172°-173°. L'isomère à bas point de fusion est l'isomère *cis* et celui à haut point de fusion est l'isomère *trans*.

Le dichlorure du diacide *trans* n'a donné aucune réaction avec le bromure de phényl-zinc.

En vue d'établir la structure du *bis*(benzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxvi) obtenu dans le chapitre précédent, nous avons essayé de le préparer par hydrogénation de la dicétone (xx). Il était intéressant d'utiliser l'hydruure double de lithium et d'aluminium car dans ce cas l'hydrogénation se fait sans changement de configuration. Mais nous n'avons obtenu qu'un produit blanc de point de fusion très étendu (90° à 130°) qu'il n'a pas été possible d'identifier.

Les deux diamides (xxxvi *a* et *b*), *cis* et *trans*, par action de l'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine, d'après la méthode de R. Delaby ⁽⁴⁶⁾, donnent lieu à une réaction inattendue. La déshydratation s'accompagne d'une perte d'hydrogène et conduit au dicyano-9-10 anthracène (xxxvii) :



Pour vérifier l'identité du dicyano-9-10 anthracène ainsi obtenu, nous l'avons d'autre part préparé par l'action du cyanure de cuivre sur le dibromo-9-10 anthracène d'après la méthode utilisée par Dufraisse ⁽⁴⁷⁾ en améliorant son rendement. Malgré le peu de réactivité du dinitrile, nous avons tenté quelques essais de synthèses. Le dinitrile réagit avec le sodium; il y a formation d'un complexe métallique, mais le dinitrile est régénéré lorsqu'on ajoute un réactif (iodure de méthyle, bromobenzène, chlorure d'acétyle ou eau). Nous n'avons pas obtenu d'amidines malgré l'emploi de plusieurs méthodes. Par hydro-

⁽⁴⁶⁾ R. DELABY, G. TSATSAS et X. LUSINCHI, *C. R.*, 1956, **242**, 2644.

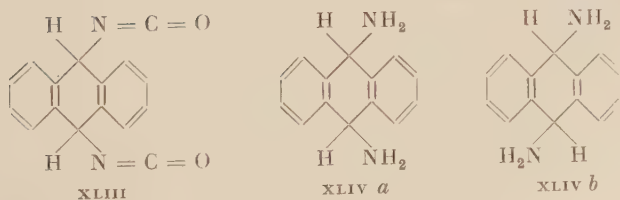
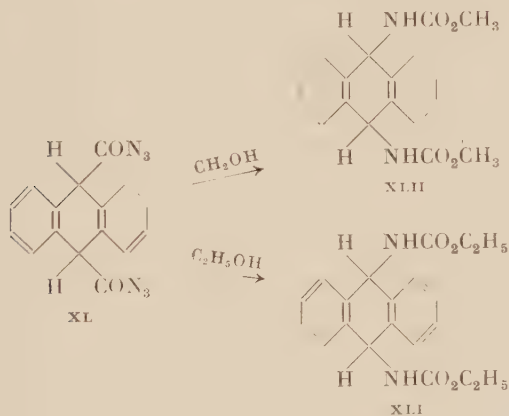
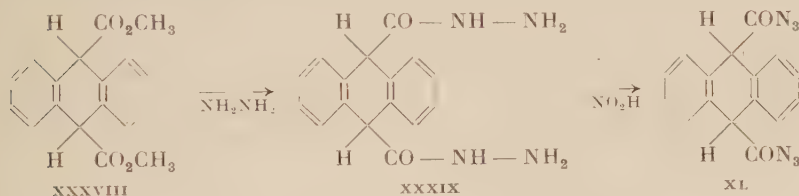
⁽⁴⁷⁾ Ch. DUFRASSE et J. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 302.

génération catalytique, en présence de nickel de Raney, le dinitrile donne un produit fortement coloré, non identifié, de point de fusion peut net (160° à 230°). Il y a un dégagement d'ammoniac, ce qui nous a amené à penser à la formation d'un composé cyclique.

La dégradation d'Hofmann sur la diamide cis ne donne aucun résultat. Le produit de départ est en grande partie inchangé et on obtient quelques résines.

Beyer et Frisch⁴² ont préparé un diacide mésodihydro-anthracène dicarboxylique qui était certainement un mélange des deux isomères cis et trans. A partir de ce diacide ils ont préparé un hydrazide. Nous avons repris la préparation des hydrazides dont nous avons obtenu les deux isomères cis et trans par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur les deux diesters méthyliques (xxxviii).

Par l'action du nitrite de sodium nous avons obtenu à partir des deux hydrazides deux azides cis et trans qui ont permis de préparer des carbamates d'éthyle (xli) et de méthyle (xlii) cis et trans :



Malgré plusieurs essais nous n'avons pas réussi à obtenir les isocyanates (XLIII) par réarrangement des azides ⁽⁴⁸⁾.

Nous avons tenté d'appliquer la dégradation de Curtius aux carbonates de méthyle (XLII) et d'éthyle (XLI) en vue de préparer les diamino-9-10 dihydro-9-10 anthracène cis et trans (XLIV *a* et *b*) mais, malgré différentes méthodes utilisées, nous n'avons abouti qu'à des échecs.

Partie expérimentale.

Préparation des acides dihydro-9-10 anthracène dicarboxyliques-9-10 (XXVIII et XXIX) $C_{16}H_{12}O_4$. — On a préparé les deux diacides de deux manières légèrement différentes.

1° Action du gaz carbonique sur le dérivé disodé. — Cette préparation est identique à celle décrite par Mathieu ⁽³⁾. On fait passer rapidement un courant de gaz carbonique soigneusement desséché dans une solution étherée de dihydro-9-10 anthracènedisodium-9-10 préparée à partir de 50 g d'anthracène purifié et 13,5 g de sodium (5 p. 100 en excès) dans 1 000 cm³ d'éther anhydre. La réaction est faite à la température ambiante.

Par distillation de la phase étherée on récupère environ 5 p. 100 d'anthracène et de 20 à 30 p. 100 de dihydro-9-10 anthracène.

La phase aqueuse alcaline est acidifiée par une solution à 50 p. 100 d'acide chlorhydrique en présence d'acétate d'éthyle. Celui-ci par distillation sous pression partielle (300 à 400 mm de mercure) donne de 50 à 60 p. 100 de composés acides. Par lavages à l'éther et purification à l'aide d'une solution à 5 p. 100 de bicarbonate de sodium on obtient un mélange des deux isomères cis et trans des deux diacides dihydro-anthracéniques et environ 3 à 5 p. 100 de l'acide dihydro-9-10 anthracèncarboxylique-9.

2° Action de la neige carbonique sur le dérivé disodé. — La solution étherée du dihydro-9-10 anthracènedisodium-9-10 est versée sur de la neige carbonique pulvérisée.

Lorsque la réaction est terminée, le mode opératoire est identique à celui de Mathieu.

On récupère environ 5 p. 100 d'anthracène, mais il n'y a pas trace de dihydro-9-10 anthracène.

La distillation de l'acétate d'éthyle donne un mélange d'acides. Par purification on sépare l'acide dihydro-9-10 anthracèncarboxylique-9 qui est obtenu en plus grande quantité que précédemment :

⁽⁴⁸⁾ *Organic Reactions*, t. III, 338.

15 à 20 p. 100. Le rendement en diacides dihydro-9-10 anthracène-dicarboxyliques-9-10 n'est pas modifié. Mais la proportion des deux isomères cis et trans est différente. Dans la première méthode il y a environ 30 p. 100 de l'isomère trans et 70 p. 100 de l'isomère cis dans le mélange. En utilisant la neige carbonique la proportion du diacide cis est beaucoup plus importante (dans quelques préparations on n'a obtenu que l'isomère cis). Ce dernier fait a été signalé dans la littérature ⁽³⁴⁾.

Préparation du diester méthylique cis (xxxviii) $C_{18}H_{16}O_4$. — La méthode est celle décrite par Mathieu ⁽³⁾. On fait bouillir à reflux pendant une heure une solution à 10 p. 100 de gaz chlorhydrique dans 100 cm³ de méthanol anhydre contenant 10 g de diacide cis. Au début, il y a dissolution complète, puis précipitation. Après refroidissement, on essore des cristaux blancs qui sont lavés avec du méthanol. Rdt p. 100 = 95. F = 165°.

Préparation du diester méthylique trans. — Le mode opératoire est le même. On obtient des cristaux blancs. Rdt p. 100 = 90. F = 165°-166°.

Le point de fusion mélangé des deux esters montre une dépression de 23° C.

Préparation du diester éthylique cis (xxxiv) $C_{20}H_{20}O_4$. — Le mode opératoire, décrit par Mathieu, est le même que celui utilisé pour les diesters méthyliques, en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool éthylique absolu.

On obtient des cristaux blancs. Rdt p. 100 = 91. F = 64°-66°.

Préparation du diester éthylique trans. — Il est obtenu comme précédemment, cristaux blancs. Rdt p. 100 = 85. F = 68°.

Le point de fusion mélangé des deux diesters éthyliques montre une dépression de 21°.

Essai de réduction du diester méthylique cis par l'hydrogène naissant. — On dissout 2 g (0,0068 mole) de diester dans 60 g d'alcool isoamylique anhydre. Quand la solution est à l'ébullition on y introduit rapidement 2 g de sodium. Il apparaît immédiatement un précipité blanc. Après refroidissement le précipité est essoré, lavé avec de l'alcool à 95° et dissous dans l'eau. Par addition d'acide chlorhydrique à 50 p. 100 dans la solution aqueuse on obtient un produit blanc qui est filtré, séché et identifié comme diacide cis, F = 275° : poids = 1,8 g : le diester s'est intégralement transformé en diacide.

Réduction du diester éthylique cis. — 1^o Action du sodium et de l'éthanol absolu. — On porte à l'ébullition une suspension de 4 g (0,012 mole) du diester dans 80 cm³ d'éthanol absolu et on ajoute brusquement 4 g de sodium, puis 80 cm³ d'éthanol et on continue l'ébullition à reflux jusqu'à la disparition du sodium. Après refroidissement on introduit 150 cm³ d'eau et on fait bouillir le milieu réactionnel pendant 45 minutes.

On extrait à l'éther. La fraction étherée est lavée avec une solution de soude à 5 p. 100, puis à l'eau jusqu'à la neutralité. On sèche sur sulfate de sodium et on distille : on obtient des résines.

La fraction aqueuse, acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 50 p. 100, donne 2 g de diacide trans (Rdt p. 100 = 60).

Lors de l'attaque du sodium il s'est formé de l'acide cis qui s'est isomérisé en diacide trans lors de l'ébullition en présence d'eau (qui a réagi sur l'éthylate de sodium pour donner de la soude).

2^o Action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium. — On ajoute goutte à goutte une solution de 3 g de diester cis dans 100 cm³ d'éther à une suspension étherée de 0,5 g de LiAlH₄, à la température ordinaire. Quand l'addition est terminée on porte à l'ébullition à reflux pendant une heure. Après refroidissement le milieu réactionnel est repris par de l'eau sulfurique.

La phase étherée est décantée et lavée à l'eau. Après avoir séché l'éther sur sulfate de sodium, on le distille.

On obtient 0,8 g de cristaux et des résines. Après recristallisation dans le benzène, puis dans le méthanol, les cristaux blancs fondent à 167^o-168^o ; poids = 0,7 g. Ils correspondent au *bis*(hydroxyméthyl)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxI).

Anal. (C₁₆H₁₆O₂) : Calc. p. 100 : C, 79,97 ; H, 6,71. — Tr. : C, 80,05 ; H, 6,81.

Le diol obtenu a certainement la configuration cis puisque LiAlH₄ agit sans changer la configuration ⁽⁵⁾ ⁽⁴³⁾. Rdt p. 100 = 31.

Réduction du diester éthylique trans par LiAlH₄. — La solution étherée de 7,5 g (0,023 mole) de diester trans est ajoutée goutte à goutte dans une suspension de 1 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium dans 300 cm³ d'éther, à 10^o C. Quand l'addition est terminée on chauffe à reflux pendant une heure. Après refroidissement le milieu réactionnel est repris par de l'eau glacée sulfurique.

La phase étherée est décantée, lavée plusieurs fois à l'eau, séchée et distillée : on n'obtient que des résines dont on ne peut rien extraire.

Action de LiAlH_4 sur le diacide cis. — On ajoute goutte à goutte une solution de 5 g de diacide cis dans 50 cm³ de tétrahydrofurane anhydre à une solution de 2 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium dans 100 cm³ de tétrahydrofurane à la température ordinaire.

Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant une heure. Après refroidissement, le milieu réactionnel est repris par de l'eau glacée sulfurique. On extrait au benzène.

La phase benzénique, après décantation et lavages à l'eau, est traitée avec une solution à 5 p. 100 de bicarbonate de sodium.

La fraction alcaline, acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 10 p. 100, donne 0,6 g de diacide cis.

La fraction benzénique, séchée sur sulfate de sodium, est distillée. On obtient des résines et 1,5 g de *bis* hydroxyméthyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxr), $F = 167^\circ$; Rdt p. 100 = 44 (par rapport au diacide ayant réagi).

Action de LiAlH_4 sur le diacide trans. — Le mode opératoire est identique au précédent. On n'obtient que des résines et quelques traces de diol dihydroanthracénique cis. Comme l'hydrure de lithium et d'aluminium agit sans changer la configuration, le diacide trans contenait certainement des traces de diacide cis.

Action du pentachlorure de phosphore sur le diol. — On ajoute 2 g de pentachlorure de phosphore dans une solution à l'ébullition de 1 g de *bis*(hydroxyméthyl)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxr) dans 50 cm³ de benzène anhydre. On continue l'agitation et l'ébullition à reflux pendant 2 heures. Il se dégage du gaz chlorhydrique.

Après refroidissement, le milieu réactionnel est repris par une solution à 5 p. 100 de bicarbonate de sodium. La phase benzénique est décantée, séchée sur sulfate de sodium et distillée. On n'obtient que des résines, qui contiennent du chlore.

Ces résines sont dissoutes dans de l'alcool à 95°; par action de la potasse à chaud il se forme un précipité qui est essoré : il est constitué par un produit entièrement minéral (chlorure de potassium). L'alcool, par évaporation, conduit à des résines ne contenant plus traces de chlore.

Action du chlorure de thionyle sur le diol. — L'addition de chlorure de thionyle à une solution de *bis*hydroxyméthyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène dans de la pyridine ne donne que des résines.

Essai de déshydratation du diol. — L'action de l'anhydride phosphorique et du sulfate acide de potassium en milieu benzène est entiè-

rement négative. Il n'y a formation que de résines. Le diméthylène-9-10 dihydro-9-10 anthracène susceptible de se former (xxxii) est certainement instable et doit se polymériser avec une grande facilité.

Essai de réduction du dichlorure du diacide cis (xxxv). — Les dichlorures des diacides cis et trans ont été préparés suivant la méthode utilisée par Mathieu ⁽³⁾.

On dissout 3,2 g de dichlorure du diacide cis dans 150 cm³ de toluène anhydre et on ajoute 0,8 g de sulfate de baryum palladié à 5 p. 100.

On fait passer un courant d'hydrogène sec.

On agite énergiquement et on chauffe progressivement.

Lorsqu'on arrive à l'ébullition du toluène il se dégage du gaz chlorhydrique. On continue ainsi pendant 4 heures, jusqu'à cessation de formation de l'acide chlorhydrique.

On filtre à chaud pour séparer le sulfate de baryum palladié.

Le toluène est distillé. On obtient 1 g d'anthracène (54 p. 100) et des résines.

Une manipulation effectuée en remplaçant le toluène par du benzène donne quelques traces d'anthracène (environ 5 p. 100) et des résines.

En vue d'éviter la formation d'anthracène qui a lieu par clivage du groupement — COCl on a ajouté un poison constitué par de la quinoléine soufrée (obtenue par ébullition de 3 g de quinoléine contenant 0,5 g de soufre et en mettant en suspension le solide qui en résulte dans 60 cm³ de xylène).

En opérant dans le xylène anhydre à l'ébullition en présence de poison, le courant d'hydrogène étant maintenu pendant 8 heures, on obtient encore 25 p. 100 d'anthracène et des résines.

En aucun cas il n'y a eu formation de diformyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène.

Essai de réduction du dichlorure trans (méthode de Rosenmund). — Dans tous les cas les résultats ont été identiques à ceux obtenus lors de la réduction du dichlorure du diacide cis.

Synthèse du dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène cis C₂₈H₂₀O₂. — 1° Préparation du bromure de phényl-zinc. — On a utilisé la méthode décrite par Rigaudy ⁽⁴⁾.

On prépare une solution de bromure de phényl-magnésium dans l'éther à partir de 5 g de magnésium, 22 cm³ de bromo-benzène et de 150 cm³ d'éther.

On refroidit à 0°, puis on ajoute goutte à goutte 72 cm³ d'une solution 3,8 M de chlorure de zinc fondu dans l'éther (52 g de chlorure de zinc dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre). Il y a formation d'un précipité blanc.

Lorsque l'addition est terminée, on ajoute 100 cm³ de toluène anhydre et on chasse l'éther sous vide.

2° Action sur le dichlorure cis. — Dans cette solution de bromure de phényl-zinc on ajoute à froid 5 g de dichlorure cis sous forme de poudre entraînée avec 50 cm³ de toluène. On agite vigoureusement le milieu réactionnel à la température ordinaire pendant 9 heures. La coloration devient jaune.

Après une nuit de repos, on décompose par de l'eau glacée chlorhydrique.

Il y a un important produit minéral insoluble. Après filtration on décante. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois avec du toluène. Les fractions toluéniques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur du sulfate de sodium et distillées sous vide.

On obtient 1,5 g de dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xix), cristaux blancs légèrement jaunâtres. Rdt p. 100 = 23. F = 172°-173° (éthanol).

Anal. (C₂₃H₂₀O₂) : Calc. p. 100 : C, 86,57 ; H, 5,20. — Tr. : C, 86,86 ; H, 5,39.

La 2-4-dinitrophénylhydrazine donne une 2-4-dinitrophénylhydrazone, F = 122°-123°.

La dicétone traitée à l'ébullition par une solution d'isoamylate de sodium dans l'alcool isoamylique donne de l'acide benzoïque, F = 120°-121°.

A côté de la dicétone dihydrogénée on obtient 0,5 g de dibenzoyl-9-10 anthracène, F = 320°, déjà décrit par Cook ⁽⁴⁵⁾. Par l'action de l'acide sulfurique on obtient avec le dibenzoyl-9-10 anthracène une coloration violette.

Action du bromure de phényl-zinc sur le dichlorure trans. — La méthode est identique à celle utilisée lors de l'action du bromure de phényl-zinc sur le dichlorure cis. On n'obtient pas trace de dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène trans. On isole seulement quelques cristaux de dibenzoyl-9-10 anthracène, F = 320°, et des résines non cristallisables.

Essai de réduction du dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène. — Une solution de 0,5 cm³ de dicétone dans 50 cm³ de tétrahydrofuranne est ajoutée goutte à goutte à une solution de 1 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium dans 150 cm³ de tétrahydrofuranne. L'addition se fait à 0° C. Ensuite on porte à reflux pendant une heure. Après refroidissement, le milieu réactionnel est versé sur de l'eau glacée

sulfurique. On extrait au benzène. Après décantation et lavages à l'eau, la phase benzène-tétrahydrofurane est séchée sur sulfate de soude et distillée. On obtient des résines. Malgré de multiples recristallisations dans différents solvants (alcool éthylique, méthanol, éther, éther de pétrole) et une chromatographie sur alumine, on n'isole qu'un produit blanc de point de fusion très étendu (90° à 130°) non identifié.

La méthode Merwein-Ponndorf n'a donné également aucun résultat.

Préparation des diamides cis et trans (xxxvi a et b) dérivant des acides dihydro-9-10 anthracènedicarboxyliques-9-10. — La méthode utilisée est celle décrite par Mathieu ⁽³⁾.

Amide cis (xxxvi a). — On fait passer un courant d'ammoniac dans une suspension étherée de 2,6 g de dichlorure cis. Le précipité blanc qui en résulte, après dissolution du chlorure d'ammonium par l'eau, donne 1,9 g de diamide cis. Rdt p. 100 = 84. $F = 295^{\circ}$ - 298° .

Amide trans (xxxvi b). — Le mode opératoire est le même, en substituant, le dichlorure trans au dichlorure cis. On obtient la diamide trans. Rdt p. 100 = 85. $F = 413^{\circ}$ - 415° (décomposition).

Déshydratation de la diamide cis. — On ajoute 2 cm³ d'oxychlorure de phosphore dans une suspension de 2,4 g de diamide cis dans 30 cm³ de pyridine, à 0° C. Il y a dissolution alors que la coloration devient foncée. Après quelques minutes d'agitation le milieu réactionnel est versé dans 50 cm³ d'eau. Il apparaît un précipité qui est essoré, lavé abondamment à l'eau et soumis à une sublimation à 170° - 180° sous 0,4 mm de mercure.

On obtient un produit jaune-vert, $F = 335^{\circ}$; poids = 1,4 g. Ce produit est identifié comme étant le dicyano-9-10 anthracène (xxxvii) identique à celui préparé par l'action du cyanure cuivreux sur le dibromo-9-10 anthracène. Rendement = 68 p. 100.

Anal. ($C_{16}H_8N_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,18 ; H, 3,55 ; N, 12,27. — Tr. : C, 84,24 ; H, 3,89 ; N, 12,23.

Déshydratation de la diamide trans. — Le mode opératoire est identique au précédent. On obtient 52 p. 100 du même dinitrile anthracénique (xxxvii).

Il y a eu déshydrogénation du noyau central de l'anthracène avec retour à la structure aromatique.

En vue de faire quelques essais à partir du dicyano-9-10 anthracène, on l'a préparé par l'action du cyanure de cuivre sur le dibromo-9-10 anthracène ⁽⁴⁷⁾, méthode beaucoup plus rapide que la précédente.

Dibromo-9-10 anthracène (v) $C_{14}H_8Br_2$. — On ajoute 60 cm³ de brome dans une suspension de 100 g d'anthracène dans 500 cm³ de sulfure de carbone, à la température ordinaire. Il y a un abondant dégagement d'acide bromhydrique.

L'insoluble jaune qui en résulte est essoré et lavé avec du sulfure de carbone, de l'alcool éthylique et de l'éther, puis séché jusqu'à poids constant. Rdt p. 100 = 96. F = 229°.

Dicyano-9-10 anthracène (xxxvii) $C_{16}H_8N_2$. — En traitant 40 g de dibromo-9-10 anthracène par 24 g de cyanure cuivreux en présence de 2 g de sulfate de cuivre dans 600 cm³ de quinoléine de synthèse, on obtient après recristallisation dans le benzène de belles aiguilles jauneverd. Rdt p. 100 = 78. F = 335°.

Essai d'hydrogénation du dinitrile (xxxvii). — L'hydruure double de lithium et d'aluminium en solution étherée ou tétrahydrofurannique est sans action : on récupère intégralement le produit initial.

Aucune action avec le sodium et l'alcool absolu.

Hydrogénation en présence de nickel de Raney. — Lors de l'action de l'hydrogène en présence de nickel de Raney, en milieu alcoolique, tout le produit de départ a réagi. En partant d'une suspension de 4 g de dicyano-9-10 anthracène dans 200 cm³ d'alcool on obtient, quelles que soient les conditions de l'hydrogénation (pression et température ordinaires, sous pression — 100 kg/cm², à froid ou sous pression à 100°), une solution non fluorescente d'un produit fortement coloré. Par distillation du solvant on obtient un composé amorphe dont le point de fusion (avec décomposition) s'étale entre 160° et 230° C, malgré des essais de recristallisation dans différents solvants (méthanol, acétone, éther, éther de pétrole). Il ne possède pas les caractéristiques des amines.

De plus, il y a eu formation d'ammoniaque lors de l'hydrogénation, ce qui pourrait amener à conclure à la formation d'un composé cyclique en position méso.

Les résultats sont identiques si on ajoute des traces de potasse.

Essais d'obtention d'amidines à partir du dinitrile. — 1° Action de l'amidure de sodium ⁽⁴⁹⁾ à ⁽⁵¹⁾. — Une solution de 0,5 g de dinitrile (xxxvii) anthracénique dans 100 cm³ de toluène anhydre contenant 0,6 g d'amidure de sodium est portée à l'ébullition pendant

⁽⁴⁹⁾ K. ZIEGLER et H. OHLINGER, *Ann. der Chem.*, 1932, **495**, 84.

⁽⁵⁰⁾ A. KIRSSANOFF et I. POLIAKOWA, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], **3**, 1600.

⁽⁵¹⁾ A. LOTTERMOSER, *J. prakt. Chem.*, 1896, **54**, 113.

12 heures avec une vive agitation. La solution devient très fortement colorée en bleu noir. Après refroidissement on ajoute 50 cm³ d'eau. On décante. La phase toluénique, après être séchée sur sulfate de sodium, est distillée et donne 0,4 g du dinitrile de départ.

La phase aqueuse est acidifiée en présence de benzène, après décanation; le benzène ne donne que des résines. La fraction aqueuse a une odeur très nette d'acide cyanhydrique.

Lorsque l'on fait la réaction dans le xylène ou dans le kérosène (P. E. = 190°-250°), on obtient les mêmes résultats.

2° Action du gaz chlorhydrique, puis de l'ammoniac (méthode de Pinner) ⁽⁵²⁾. — On met en suspension 0,5 g de dinitrile dans 50 cm³ d'alcool méthylique anhydre. On fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec. Quand on tente d'isoler l'imino-éther susceptible de se former, on n'obtient que le produit de départ.

Si on fait passer un courant d'ammoniac sec sans isoler de produit intermédiaire, dès que le passage du gaz chlorhydrique est arrêté, on obtient un précipité blanc très abondant qui, repris par l'eau, redonne le produit de départ dans sa totalité.

3° Action du sulfocyanure d'ammonium ⁽⁵³⁾. — On met en suspension 2 g de dinitrile anthracénique dans 100 cm³ de glycérine contenant 5,4 g de sulfocyanure d'ammonium. On agite et on chauffe à 140° pendant une heure et demie. Après refroidissement, on reprend par l'eau et on acidifie par l'acide chlorhydrique (en présence de rouge Congo). On porte à l'ébullition pendant une demi-heure. Puis on filtre. L'insoluble est constitué par 1,5 g de dinitrile de départ inchangé. Le filtrat est alcalinisé par de la soude à 10 p. 100 et extrait au chloroforme, qui par évaporation, donne une résine rouge.

Action du sodium sur le dinitrile anthracénique. — On traite 0,5 g de dicyano-9-10 anthracène (xxxvii) par 0,5 g de sodium pulvérisé dans 50 cm³ de tétrahydrofuranne. On agite à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15 heures. Au début, on chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure, il se développe très rapidement une intense coloration bleu-violet, qui indique qu'il y a formation d'un complexe métallique.

On détruit le sodium résiduel par de l'alcool, puis on verse le milieu réactionnel sur de l'eau glacée légèrement chlorhydrique. Il y a une forte odeur d'acide cyanhydrique.

On extrait au chloroforme. Après décanation et lavage à l'eau, on

⁽⁵²⁾ A. PINNER, *Ber. chem. Gesells.*, 1877, **10**, 1889.

⁽⁵³⁾ M. W. PARTRIDGE et W. F. SHORT, *J. Chem. Soc.*, 1947, 390.

distille la phase organique qui donne quelques cristaux de dinitrile de départ et des résines.

En milieu étheré il n'y a aucune réaction entre le sodium et le dicyano-9-10 anthracène.

On a essayé de faire réagir l'iodure de méthyle, le bromobenzène et le chlorure d'acétyle sur le dérivé métallique du dinitrile, mais dans tous les cas on retrouve intégralement le produit de départ.

Essai de dégradation d'Hofmann sur la diamide cis. — On ajoute 1,2 cm³ de brome dans une solution de 4,8 g de soude dans 40 cm³ d'eau. On introduit ensuite 2,7 g de diamide cis (xxxvi a) sous forme de poudre en plusieurs fractions. Il y a une élévation de température, cependant qu'il y a dissolution complète. On chauffe à 70° pendant une heure. Il apparaît un précipité. Après refroidissement l'insoluble est filtré : il est constitué par 2 g de la diamide cis de départ.

Le filtrat est extrait à l'éther. La phase étherée, par distillation, donne des résines.

La phase aqueuse, acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 50 p. 100, est de nouveau extraite à l'éther qui par évaporation conduit à des résines.

Préparation du cis dihydrazide-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxix) C₁₆H₁₆O₂N₄. — On porte à l'ébullition à reflux pendant 6 heures 200 cm³ de méthanol anhydre contenant 7 g de diester méthylique cis (xxxviii) et 30 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 98 p. 100. Au début le mélange réactionnel est homogène, puis il y a une précipitation. On laisse reposer une nuit. On filtre les cristaux blancs. Le filtrat est distillé et donne encore des cristaux blancs. Après recristallisation dans l'éthanol on obtient 6,8 g de dihydrazido-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxix). Rdt p. 100 = 97. F = 380°-383° (décomposition).

Anal. (C₁₆H₁₆O₂N₄) : Calc. p. 100 : C, 64,85 ; H, 5,45 ; N, 18,91. — Tr. : C, 65,13 ; H, 5,87 ; N, 18,62.

Condensation avec l'aldéhyde cinnamique. — On porte à l'ébullition 0,5 g d'hydrazide et 0,5 g d'aldéhyde cinnamique dans 100 cm³ d'éthanol pendant 4 heures. Le précipité qui s'est formé est filtré à chaud et repris par du méthanol bouillant.

On obtient des cristaux blancs d'hydrazone. Rdt p. 100 = 95. F = 335°.

Anal. (C₃₁H₂₅O₂N₁) : Calc. p. 100 : C, 77,83 ; H, 5,38 ; N, 10,68. — Tr. : C, 78,09 ; H, 5,27 ; N, 9,63.

Condensation avec l'aldéhyde *p*-anisique. — Avec l'aldéhyde *p*-anisique on obtient une hydrazone : cristaux blancs. Rdt p. 100 = 90. $F = 340^{\circ}$.

Anal. ($C_{32}H_{23}O_4N_4$) : Calc. p. 100 : C, 72,16 ; H, 5,30 ; N, 10,52. — Tr. : C, 72,06 ; H, 5,59 ; N, 10,87.

Préparation du trans dihydrazide-9-10 dihydro-9-10 anthracène. — On porte à l'ébullition à reflux pendant 15 heures une solution méthylique de 3,4 g de diester méthylique trans et 20 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 97 p. 100 dans 200 cm³ de méthanol anhydre. Au début le milieu est homogène, puis il apparaît un précipité blanc.

Après refroidissement on essore les cristaux blancs. Par concentration du filtrat on obtient d'autres cristaux identiques aux précédents. Au total nous obtenons 3,2 g de dihydrazido-9-10 dihydro-9-10 anthracène trans. Rdt p. 100 = 95. $F = 365^{\circ}$.

Anal. ($C_{16}H_{16}O_2N_4$) : Calc. p. 100 : C, 64,85 ; H, 5,45 ; N, 18,91. — Tr. : C, 64,40 ; H, 5,72 ; N, 19,15.

Préparation des azides (XL) $C_{16}H_{10}O_2N_6$. — Le mode opératoire est identique pour les deux isomères cis et trans.

Une solution aqueuse de 0,5 g de nitrite de sodium est ajoutée goutte à goutte à une solution de 2 g d'hydrazide dans 200 cm³ d'acide chlorhydrique à 5 p. 100 refroidie à 0° C. Il précipite immédiatement un produit amorphe blanc. On essore très rapidement l'azide et on le sèche sous vide en présence d'anhydride phosphorique jusqu'à poids constant.

Les rendements sont de 93 p. 100 pour l'isomère cis et de 80 p. 100 pour l'isomère trans.

Les azides explosant à la chaleur, il n'est pas possible d'en prendre le point de fusion ni d'en faire les analyses.

(N,N'-diéthoxycarbonyl)diamino-9-10 dihydro-9-10 anthracène cis (XLI) $C_{20}H_{22}O_4N_2$. — On porte à l'ébullition à reflux pendant 4 heures une solution de 0,5 g d'azide cis dans 100 cm³ d'alcool absolu. On filtre à chaud. Par refroidissement le filtrat laisse déposer des cristaux blancs qui sont essorés et recristallisés dans de l'éthanol bouillant. On obtient 0,55 g de cristaux blancs. Rdt = quantitatif. $F = 290^{\circ}$ (décomposition).

Anal. ($C_{20}H_{22}O_4N_2$) : Calc. p. 100 : C, 67,77 ; H, 6,26 ; N, 7,9. — Tr. : C, 67,40 ; H, 6,32 ; N, 7,7.

(N,N'-diéthoxycarbonyl)diamino-9-10 dihydro-9-10 anthracène trans. — Le mode opératoire est identique au précédent. On obtient 0,5 g de cristaux blancs. Rdt p. 100 = 90. $F = 298^{\circ}\text{--}300^{\circ}$.

Anal. ($\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{H}_4\text{N}_2$) : Calc. p. 100 : C, 67,77 ; H, 6,26 ; N, 7,9. — Tr. : C, 67,20 ; H, 6,03 ; N, 8,20.

(N,N'-diméthoxycarbonyl)diamino-9-10 dihydro-9-10 anthracène cis (XLII) $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$. — On porte à l'ébullition à reflux pendant 2 heures une solution de 0,3 g d'azide cis dans 100 cm^3 de méthanol anhydre. La solution est filtrée à chaud. Au refroidissement il apparaît des cristaux blancs qui sont essorés et recristallisés dans de l'alcool éthylique absolu. On obtient 0,3 g de cristaux blancs. Rdt p. 100 = 97. $F = 290^{\circ}$.

Anal. ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$) : Calc. p. 100 : C, 66,24 ; H, 5,56 ; N, 8,59. — Tr. : C, 66,92 ; H, 5,57 ; N, 8,61.

(N,N'-diméthoxycarbonyl)diamino-9-10 dihydro-9-10 anthracène trans. — Le mode opératoire est le même que précédemment. On obtient 0,3 g de cristaux blancs. Rdt p. 100 = 97. $F = 307^{\circ}\text{--}308^{\circ}$.

Anal. ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$) : Calc. p. 100 : C, 66,24 ; H, 5,56 ; N, 8,59. — Tr. : C, 66,04 ; H, 5,2 ; N, 8,85.

Essais d'obtention des isocyanates cis et trans (XLIII). — On porte à l'ébullition, pendant 4 heures, 0,8 g d'azide trans dans 100 cm^3 de benzène anhydre. Le milieu réactionnel reste hétérogène. Après une filtration à chaud, le filtrat est concentré par distillation et ne laisse déposer que des résines. Le produit verdâtre insoluble à chaud est amorphe. Lorsqu'on essaie de prendre son point de fusion, il se décompose lentement sans fondre. Ce composé n'a pu être identifié.

D'autres essais, en modifiant les conditions de réaction, se sont soldés par des échecs, aussi bien pour l'azide trans que pour l'azide cis.

Essais de dégradation de Curtius. — Tous les essais pour obtenir les diamines cis et trans (XLIV *a* et *b*) par la dégradation de Curtius appliquée aux carbamates de méthyle et d'éthyle (XLI et XLII) n'ont abouti qu'à des échecs. L'hydrolyse alcaline ou acide ne donne rien, de même que la méthode décrite par Ing et Manske ⁽⁵⁴⁾ et ⁽⁵⁵⁾ qui consiste à remplacer les groupements alcoxy-carbonyl pour obtenir les phtalimides qui conduisent aux amines par l'action de l'hydrazine.

⁽⁵⁴⁾ H. R. ING et R. H. F. MANSKE, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2348.

⁽⁵⁵⁾ R. H. F. MANSKE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 1202.

CONCLUSION

Confirmant ce qui a été dit au début de ce travail, nous nous sommes heurtés à de grandes difficultés pour obtenir des dérivés d'addition de l'anthracène. Les réactions sont très complexes.

Nous avons constaté la non-réactivité de certains composés anthracéniques, la facile « aromatisation » des dérivés dihydro-9-10 anthracéniques qui conduit à des produits de substitution et une grande tendance à la polymérisation, ce qui nous a donné l'obtention de résines dans un certain nombre de réactions.

L'étude du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène ne nous a donné aucun résultat, de même que les essais de synthèse à partir du *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène.

Les condensations avec les dérivés disodé et dilithié de l'anthracène nous ont permis de préparer quelques dérivés nouveaux, mais dont la structure n'a pas toujours été élucidée.

A partir des acides mésodihydroanthracéniques, nous avons obtenu des composés anthracéniques inconnus et nous avons précisé la configuration de certains d'entre eux.

*(Laboratoire de Chimie organique II
de la Faculté des Sciences de Paris).*

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Méthodes d'analyses des gaz
par absorption dans l'infra-rouge.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 1^{er} juin 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

